

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Orgánica I



**[60] FULLERENO Y TTFs II - EXTENDIDOS COMO
PRECURSORES DE SISTEMAS DADOR – ACEPTOR:
PROPIEDADES FOTOFÍSICAS Y DE ONL**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

María Ángeles Herranz Astudillo

Bajo la dirección de los doctores

Carlos Seoane Prado
Nazario Martín León

Madrid, 2001

ISBN: 84-669-1829-9

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID



[60]FULLERENO Y TTFs π -EXTENDIDOS COMO
PRECURSORES DE SISTEMAS DADOR-ACEPTOR.
PROPIEDADES FOTOFÍSICAS Y DE ONL.

TESIS DOCTORAL

M^a Angeles Herranz Astudillo

Madrid, 2001

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID



[60]FULLERENO Y TTFs π -EXTENDIDOS COMO
PRECURSORES DE SISTEMAS DADOR-ACEPTOR.
PROPIEDADES FOTOFÍSICAS Y DE ONL.

Memoria que para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas presenta
M^a Angeles Herranz Astudillo
Madrid, 2001

A mis padres Juan Bautista y M^a Angeles.

*A mi hermano Juanse,
con agradecimiento por la fe, el amor y el
apoyo que me han prestado durante años.*

Si algo en la vida había suscitado entusiasmo en él fue sin duda esta operación mediante la cual, con fuego, agua, vapor y un aparato apropiado, podía extraer el alma fragante de las cosas.

El perfume,
Patrick Süskind.

Es mejor encender una vela que maldecir de la oscuridad.

La ciudad de la alegría,
Dominique Lapierre.

El trabajo recogido en esta Memoria se ha llevado a cabo en el Departamento de Química Orgánica I de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección de los Profs. Nazario Martín León y Carlos Seoane Prado, a quienes agradezco la confianza que depositaron en mi al concederme la Beca F.P.I. asignada a su proyecto “Sistemas moleculares electroactivos: compuestos orgánicos con transferencia de carga fotoinducida. Síntesis y caracterización espectroscópica y electroquímica”.

Durante estos años he podido comprobar cómo, aparte de tener unos directores que han demostrado una paciencia infinita y una gran dedicación, he contado con dos personas de una calidad humana indiscutible. De ti, Nazario, he aprendido cómo con la voluntad y la constancia se pueden llegar a conseguir metas que en principio parecen inalcanzables.

Muy carismáticos son la Prof. Margarita Quinteiro y nuestro querido “Sr. Soto”, quienes siempre tienen un buen gesto para ti, y a los que agradezco el placer de encontrármelos en cualquier momento del día.

Durante el transcurso de una Tesis Doctoral, son muchas las horas que uno esta en este laboratorio y muchas las personas que llegan y pasan dejando un agradable recuerdo y a los que no quiero dejar de mencionar: Úrsula, José, Quique, Pilar Sandín, Silvia, Marisa, Alfonso, Roberto, Cristina, María, Mercedes, Pilar Sanz, Pilar de Miguel o M^a Ángeles.

También quiero agradecer a José Luis, Rafa, Patricia, Laura, Francesco y especialmente a Ángel, quien me ayudó a preparar los productos que dan reacciones tipo retro-Bingel, vuestra compañía y las agradables tertulias que a veces hemos mantenido.

Quiero asimismo dar las gracias a mis amigos, aparte de compañeros de laboratorio: Susana, Luis, Beti, Manolo, Eva, Mar, Nacho, Ana, Marta y Rocío, por el estupendo equipo que hemos formado y del que siempre he recibido (como dice la canción) amor, alegría, ilusión, sentimiento y quimera. Cada uno me habéis aportado cosas maravillosas que harán que no olvide fácilmente los años transcurridos entre vosotros:

gracias Susana, por haber compartido cada momento de esta Tesis conmigo, desde el principio hasta el final, y haber sido mi colaboradora insustituible,

gracias Luis, por haberme enseñado a caminar en la Química y por haberme hecho partícipe de la ilusión que sientes por ella y por otras muchas cosas,

gracias Beti, por hacerte notar especialmente cuando más necesaria eres,

gracias Manolo, por la dedicación y paciencia que demostraste en tu colaboración en el capítulo de ONL y, por estar dispuesto a ayudar en todo momento,

gracias Nacho, por tu siempre afortunada asistencia en los momentos más difíciles y por esas “sales” que han salido tan buenas,

gracias Mar, por hacerme sustituir los problemas por sonrisas,

gracias Ana y Eva, por ser tan juiciosas y saber estar siempre en el lugar adecuado,

gracias Marta y Rocío, por proporcionar “savia nueva” a este laboratorio y llenarlo con vuestras risas.

En este trabajo han participado otras personas y grupos de investigación, cuya contribución ha sido esencial, a todos ellos me gustaría agradecerles su ayuda:

a los técnicos del Servicio de Resonancia de la Facultad de Ciencias Químicas de la UCM, Angel y Lola; y a su director el Prof. Antonio Herrera por poner siempre a mi disposición todos los equipos y emplear el tiempo que fuera preciso para nuestras muestras “tan solubles”,

al Prof. Roberto Martínez por los ratos empleados en acondicionar el equipo de espectrometría de masas a nuestros fullerenos,

a Ana, por su gran ayuda al actuar de mediadora con el Servicio Interdepartamental de Investigación (SidI) de la UAM,

al Prof. Francisco Ortega, por poner a nuestra disposición su equipo de espectroscopía UV-vis. También a María, por recordarme siempre cómo se manejaba,

a Paz, encargada del IRTF de la UCM, por las facilidades que siempre me ha dado para la utilización del equipo,

a Luis, el responsable del servicio de IR de mi Departamento, por su ayuda y colaboración en la obtención de los espectros IR,

al Servicio de Microanálisis de la UCM y especialmente a M^a José, por haber realizado el análisis elemental de los compuestos de esta Memoria,

a Javier, por su diligencia al conseguirme siempre todo lo que necesitaba por extraño que fuera y sus buenos ratos de conversación,

a la Prof. Margarita Suárez, por las siempre bien recibidas visitas que nos hace de vez en cuando desde su querida Universidad de La Habana,

al Prof. Luis Echegoyen y al Dr. Marcel Beulen de la Universidad de Miami, por el estudio electroquímico tan fascinante de los

espirometanofullerenos de esta Tesis, en lo que espero sea el comienzo de una fructífera colaboración,

a Araceli, por socorrerme siempre que la electroquímica daba problemas, al Prof. Javier Garín y al Dr. Jesús Orduna de la Universidad de Zaragoza, por algunos de los espectros de masas, así como por la realización de las medidas teóricas de la hiperpolarizabilidad molecular (β),

al Dr. Rafael Alcalá y a la Dra. Belén Villacampa de la Universidad de Zaragoza, por la realización de las medidas experimentales de β .

al Prof. Dirk M. Guldi de la Universidad de Notre Dame, por el estudio fotofísico de las díadas C_{60} -TTF π -extendido.

También quiero agradecer profundamente todo el interés y el cariño de mis compañeras de promoción: Ana, Gemma, Beti, Marisa, Sonia, Esther, Nuria y Montse. Algunas de las cuales también se han embarcado en esta empresa de ser Doctor y con ellas he podido compartir muchas de mis inquietudes.

Además, quiero referirme a todas las personas que de una forma u otra me han proporcionado un ambiente agradable en esta Facultad, como son mis colegas del colectivo de “precarios”, los chicos del bar, Antonia y sus compañeras y otros muchos que trabajan día a día dentro de “esta casa”.

Muy especialmente quiero agradecer a mis amigos: Susana, David, M^a Carmen, Carlos, Almudena, Elena, Juanan, José y Oscar el que siempre me hayáis apoyado con vuestro cariño y vuestra compañía, incondicionalmente, a pesar de no llegar a entender muy bien la emoción que siento al trabajar con una molécula con forma de balón de fútbol y con “ese nombre tan raro”.

También quiero agradecer a mis amigos “los sorianos”: Sonia, Isa, Javi, Teresa, Nuria, Julián, Lourdes, Víctor y especialmente a mi primo Luis, el haber estado siempre a mi lado a pesar de la distancia.

Finalmente, mi más profundo agradecimiento es para aquellos que han tenido que soportar desde siempre lo mejor y lo peor de mí:

gracias papás, por el cariño, apoyo y comprensión que siempre me habéis demostrado,

gracias Juanse por haber compartido conmigo todos estos años, sobre todo la redacción de esta Tesis, ahora que el hotel está completo,

gracias abuelos, por estar tan orgullosos de mí.

No existen superlativos suficientes para expresar cómo me habéis ayudado todos para conseguir lo que, en principio, parecía un sueño. MUCHAS GRACIAS.

1.3.1.2. Síntesis de fulleropirrolidinas	109
1.3.1.3. Síntesis de fulleropirrolidinas protegidas	112
1.3.1.4. Síntesis de sistemas D-A y (D) ₂ -A a partir de fulleropirrolidinas y fulleropirrolidinas protegidas.....	114
1.3.1.5. Estudio electroquímico	117
1.3.1.5.1. Estudio electroquímico de fulleropirrolidinas y fulleropirrolidinas protegidas intermedias.....	117
1.3.1.5.2. Estudio electroquímico de los sistemas (D) ₂ -A	119
1.3.1.6. Geometría y estructura electrónica.....	122
1.3.1.7. Estudio fotofísico	125
1.3.2. Síntesis de díadas D-σ-A mediante reacciones de cicloadición Diels-Alder..	132
1.3.2.1. Síntesis de díadas con TTFs π-extendidos mediante cicloadición Diels-Alder de o-QDMs heterocíclicos	132
1.3.2.1.1. Síntesis de dioles derivados de TTFs π-extendidos	133
1.3.2.1.2. Síntesis de bis(bromometil) derivados de 1,3-ditiol y TTFs π-extendidos	143
1.3.2.1.3. Síntesis de cicloaductos Diels-Alder con C ₆₀ a partir de bis(bromometil) derivados	149
1.3.2.2. Síntesis de díadas con TTFs π-extendidos mediante cicloadición Diels-Alder de derivados de antraceno	157
1.3.2.2.1. 5,14-Pentacenquinona	158
1.3.2.2.2. TTFs π-extendidos derivados de pentaceno	158
1.3.2.2.3. Síntesis de cicloaductos Diels-Alder con C ₆₀ y TTFs derivados de pentaceno.....	159
1.3.2.3. Estudio fotofísico de las díadas C ₆₀ -TTF π-extendido obtenidas mediante cicloadición Diels-Alder	166
1.3.3. Síntesis de espirometanofullerenos mediante adición de diazocompuestos. Reacción retro-Bingel.....	173
1.3.3.1. Síntesis de diazocompuestos.....	173
1.3.3.2. Reacción de cicloadición de la <i>p</i> -tosilhidrazona de difenilciclopropenona (182) al C ₆₀	175
1.3.3.3. Reacción de cicloadición de 2-diazo-4,5-difenilciclopenten-1,3-diona (185) y 2-diazo-1,3-indandiona (186) con C ₆₀	176
1.3.3.4. Estudio electroquímico. Reacción retro-Bingel	179
1.3.3.5. Reacción retro-Bingel vía química.....	187

1.4. PARTE EXPERIMENTAL.....	189
1.4.1. Técnicas generales utilizadas.....	191
1.4.2. Síntesis de fosfonatos de 1,3-ditioi	194
1.4.2.1. Síntesis de tionas	194
1.4.2.2. Obtención de tetrafluorboratos de 2-metiltio-1,3-ditioi.....	195
1.4.2.3. Obtención de 2-metiltio-1,3-ditioles	196
1.4.2.4. Obtención de tetrafluorboratos de 1,3-ditioi	197
1.4.2.5. Obtención de fosfonatos de dimetoxi-1,3-ditioi	197
1.4.3. Síntesis de sistemas (dador)₂-aceptor mediante adición de iluros de azometino	199
1.4.3.1. Síntesis de las subunidades dadoras	199
1.4.3.1.1. Sistemas carbonílicos derivados de TTFs π -extendidos.....	200
1.4.3.1.1.1. Compuestos dadores π -extendidos derivados de TTFs protegidos.....	201
1.4.3.1.1.2. Compuestos dadores formil sustituidos.....	203
1.4.3.2. Síntesis de fulleropirrolidinas	206
1.4.3.3. Síntesis de fulleropirrolidinas protegidas	209
1.4.3.4. Síntesis de díadas D-A y tríadas (D) ₂ -A basadas en C ₆₀	211
1.4.3.4.1. Síntesis de sistemas D-A y (D) ₂ -A a partir de fulleropirrolidinas.....	211
1.4.3.4.2. Síntesis de sistemas (D) ₂ -A a partir de fulleropirrolidinas protegidas	213
1.4.4. Síntesis de díadas D-σ-A mediante reacciones de cicloadición Diels-Alder..	216
1.4.4.1. Síntesis de díadas con TTFs π-extendidos mediante cicloadición Diels-Alder de o-QDMs heterocíclicos	216
1.4.4.1.1. Síntesis de sistemas dadores derivados de bis(<i>terc</i> butildifenilsilano).....	219
1.4.4.1.2. Síntesis de dioles derivados de TTFs π -extendidos	222
1.4.4.1.2.1. Formación de complejos de transferencia de carga (CTCs).....	224
1.4.4.1.3. Síntesis de bis(bromometil)derivados de 1,3-ditioi y TTFs π -extendidos	226
1.4.4.1.4. Síntesis de derivados de TTFs π -extendidos formilados en el anillo de 1,3-ditioi	229
1.4.4.1.5. Síntesis de cicloaductos Diels-Alder con C ₆₀ a partir de bis(bromometil) derivados.....	231
1.4.4.2. Síntesis de díadas con TTFs π-extendidos mediante cicloadición Diels-Alder de derivados de antraceno	235

1.4.4.2.1. TTFs π -extendidos derivados de pentaceno	235
1.4.4.2.2. Síntesis de cicloaductos Diels-Alder con C ₆₀ y pentacenderivados	237
1.4.5. Síntesis de espirometanofullerenos mediante adición de diazocompuestos.	
Reacción retro-Bingel.....	241
1.4.5.1. Síntesis de diazocompuestos.....	241
1.4.5.2. Reacciones de cicloadición de diazocompuestos al C ₆₀	242
1.4.5.3. Reacción retro-Bingel vía <i>química</i>	245
 Capítulo 2. Síntesis de Díadas Dador-π-Aceptor derivadas de TTFs π-extendidos con propiedades de ONL	
2.1. INTRODUCCIÓN	249
2.2. ANTECEDENTES	255
2.2.1. Origen de la ONL en materiales moleculares	257
2.2.2. Tipos de ONL	259
2.2.3. Unidades y técnicas de experimentales para ONL.....	259
2.2.4. Moléculas orgánicas para óptica no lineal.....	260
2.2.4.1. Tiofeno y otros anillos heteroaromáticos	265
2.2.4.2. Dadores incorporados como cromóforos en ONL.....	269
2.2.4.3. Aceptores incorporados como cromóforos para ONL	271
2.2.4.4. Cromóforos orgánicos no convencionales.	272
2.2.4.4.1. Moléculas octupolares.....	272
2.2.4.4.2. Compuestos orgánicos cargados	273
2.2.4.4.3. Materiales orgánicos con propiedades de ONL modulables	274
2.2.4.4.4. Otros cromóforos no clásicos para ONL.....	276
2.2.4.4.5. Derivados de 1,3-ditio y TTF en el diseño de cromóforos para ONL.....	280
2.3. EXPOSICIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	293
Resumen gráfico.....	295
2.3.1. Sistemas dador-π-aceptor derivados de TTFs π-extendidos con espaciadores vinílicos.....	298
2.3.1.1. Síntesis de dadores π -extendidos formil sustituidos	298
2.3.1.2. Síntesis de sistemas dador- π -aceptor <i>p</i> -nitrofeniloligoénicos.	301

2.3.2. Síntesis de sistemas dador- π-aceptor con tiofeno como espaciador	305
2.3.2.1. Síntesis de sistemas tiofénicos de partida	305
2.3.2.1.1. Síntesis de 2-formil-5-(1,3-ditio-2-ilidenmetil)tiofenos	305
2.3.2.1.2. Síntesis de 5-(<i>p</i> -nitrofenilvinil)-2-tiofencarboxaldehído	306
2.3.2.2. Síntesis de sales de trifenilfosfonio precursoras	309
2.3.2.3. Síntesis de sistemas dador- π -aceptor <i>p</i> -nitrofenílicos derivados de 1,3-ditio	310
2.3.2.4. Síntesis de sistemas dador- π -aceptor derivados de TTFs π -extendidos 246a-c	313
2.3.3. Estudio electroquímico	318
2.3.3.1. Estudio electroquímico del sistema tiofénico de partida 240	318
2.3.3.2. Estudio electroquímico de los dadores- π -extendidos 236a-c	319
2.3.3.3. Estudio electroquímico de los sistemas dador- π -aceptor con espaciador etilénico 237-239a-c	321
2.3.3.4. Estudio electroquímico de los sistemas dador- π -aceptor con espaciador tiofénico 245-246a-c	324
2.3.4. Geometría y estudio de las propiedades de ONL	327
2.3.4.1. Geometría molecular y propiedades ONL para los sistemas dador- π -aceptor 237-239a-c	327
2.3.4.2. Geometría molecular y propiedades ONL para los sistemas dador- π -aceptor 245a-c	331
2.3.4.3. Geometría molecular y propiedades ONL para los sistemas 246a-c	332
2.4. PARTE EXPERIMENTAL	335
2.4.1. Técnicas generales utilizadas	337
2.4.2. Sistemas dador-π-aceptor derivados de TTFs π-extendidos con espaciadores vinílicos	338
2.4.2.1. Síntesis de dadores π -extendidos formil sustituidos	338
2.4.2.1.1. Síntesis de sistemas dadores formilvinil sustituidos	338
2.4.2.1.2. Síntesis de sistemas dadores formilbutadienil sustituidos	340
2.4.2.2. Síntesis de sistemas dador- π -aceptor <i>p</i> -nitrofeniloligoénicos	343
2.4.2.2.1. Síntesis de sistemas dador- π -aceptor <i>p</i> -nitrofenilvinilénicos	343
2.4.2.2.2. Síntesis de sistemas dador- π -aceptor <i>p</i> -nitrofenilbutadiénicos	345
2.4.2.2.3. Síntesis de sistemas dador- π -aceptor <i>p</i> -nitrofenilhexatriénicos	348

2.4.3. Síntesis de sistemas dador-π-aceptor con tiofeno como espaciador.....	352
2.4.3.1. Síntesis de sistemas tiofénicos de partida.....	352
2.4.3.1.1. Síntesis de sistemas 2-formil-5-(1,3-ditio1-2-ilidenmetil)tiofénicos	352
2.4.3.1.2. Síntesis de 5-(2- <i>p</i> -nitrofenilvinil)-2-tiofencarboxaldehído (240).....	354
2.4.3.2. Síntesis de sales de trifenilfosfonio precursoras	355
2.4.3.2.1. Síntesis de sistemas dadores derivados de <i>terc</i> butildifenilsilano (242a-c).....	356
2.4.3.2.2. Síntesis de sistemas dadores hidroximetilsustituídos	358
2.4.3.2.3. Síntesis de sales de trifenilfosfonio	361
2.4.3.3. Síntesis de sistemas dador- π -aceptor <i>p</i> -nitrofenílicos derivados de 1,3-ditio1 (245a-c).....	363
2.4.3.4. Síntesis de sistemas dador- π -aceptor <i>p</i> -nitrofenílicos derivados de TTF π -extendido (246a-c)	365
Conclusiones	369
Bibliografía	375

Abreviaturas y acrónimos

Se han utilizado las abreviaturas y acrónimos comunes en química orgánica siguiendo las recomendaciones de: “Guidelines for the authors”, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 18A. Además, se han empleado las indicadas a continuación:

A:	aceptor.
BLA:	alternancia en la longitud de enlaces.
18C6:	éter 18-corona-6.
C:	caroteno.
CCF:	cromatografía en capa fina.
CPE:	electrólisis a potencial controlado.
CTC:	complejo de transferencia de carga.
D:	dador.
DANS:	4-(<i>N,N'</i> -dimetilamino)-4'-nitroestilbeno.
DBU:	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undecan-7-eno.
DC:	dicroísmo circular.
DCC:	<i>N,N'</i> -diciclohexilcarbodiimida.
DCNQI:	diciano- <i>p</i> -quinodiimina.
DDQ:	2,3-diciano-5,6-dicloro- <i>p</i> -benzoquinona.
DIBALH:	hidruro de diisobutilaluminio.
DMA:	<i>N,N'</i> -dimetilanilina.
DMAP:	<i>N,N'</i> -dimetilaminopiridina.
DMF:	<i>N,N'</i> -dimetilformamida.
E _{p.a.} :	potencial de pico anódico.
E _{p.c.} :	potencial de pico catódico.
EPR:	resonancia paramagnética electrónica.
EFISH:	generación del segundo armónico inducido por campo eléctrico.
Fc:	ferroceno.
F _p :	fulleropirrolidina.
gap:	diferencia energética entre orbitales.
GCE:	electrodo de carbono vitrificado.
HIV:	virus de inmunodeficiencia humana.
HOMO:	orbital molecular ocupado de mayor energía.

HMPA:	hexametilfosforamida.
HPLC:	cromatografía líquida de alta resolución.
HRS:	dispersión Hyper-Rayleigh.
Im:	imidazol.
IR:	espectroscopía infrarroja.
IRTF:	espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.
ISC:	cruce intersistémico.
LB:	Langmuir-Blodgett.
LDA:	diisopropilamido de litio.
LED:	diodo emisor de luz.
LUMO:	orbital molecular no ocupado de menor energía.
3-NBA:	alcohol 3-nitrobencílico.
2-NPOE:	2-nitrofeniloctiléter.
NOE:	efecto nuclear Overhauser.
<i>o</i> -DCB:	<i>o</i> -diclorobenceno.
OM:	orbital molecular.
ONL:	óptica no lineal.
<i>o</i> -QDM:	<i>o</i> -quinodimetano.
OSWV:	voltamperometría Osteryoung de onda cuadrada.
P:	porfirina.
PCC:	clorocromato de piridinio.
PFK:	perfluoroqueroseno.
pir:	piridina.
PNA:	<i>p</i> -nitroanilina.
<i>p</i> -Ts:	<i>p</i> -toluensulfonil.
RC:	recombinación de cargas.
RMN:	resonancia magnética nuclear.
s:	espaciador.
SAM:	monocapa autoensamblada.
SC:	separación de cargas.
SCE:	electrodo estándar de calomelanos.
SHG:	generación del segundo armónico.
t.a.:	temperatura ambiente.

TBAB:	bromuro de tetrabutilamonio.
Tc:	temperatura de coalescencia.
TC:	transferencia de carga.
TCNQ:	tetraciano- <i>p</i> -quinodimetano.
T _d :	temperatura de descomposición.
TE:	transferencia electrónica.
TEG:	trietilenglicol.
THG:	generación del tercer armónico.
Tol:	tolueno.
TTF:	tetratiafulvaleno.
TTP:	tetrafenilporfirina.
VC:	voltamperometría cíclica.

En la redacción de esta Memoria se han empleado, por concisión, algunos anglicismos tales como electroceptor, “ push-pull” y otros términos utilizados habitualmente por los químicos orgánicos españoles, debido a su extenso uso internacional.

Introducción General

Los procesos de transferencia electrónica han despertado gran interés en la comunidad científica, debido al papel fundamental que presentan en diversas reacciones químicas y biológicas, tal como puso de manifiesto R. A. Marcus en la presentación que, con motivo de la concesión del premio Nobel de Química de 1992, realizó hace pocos años en la Fundación Nobel.¹ Los mecanismos de reacción que implican una transferencia electrónica en la naturaleza son especialmente difíciles de abordar, pero la Síntesis Orgánica ha sido capaz de proporcionar sistemas modelo más simples, que muestran caminos alternativos para el estudio de la química fundamental de estos procesos.²

De este modo, la preparación de sistemas de tipo *Dador-espaciador-Aceptor* (D-s-A) que contengan las subunidades estructurales dadora y aceptora en la misma molécula orgánica constituye la base del desarrollo de dispositivos electrónicos moleculares,³ debido a las propiedades ópticas y electrónicas que estos derivados pueden presentar (Figura 1).

-
1. R. A. Marcus, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 1111.
 2. (a) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.*, **1993**, 26, 198; (b) H. Kurreck, M. Huber, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 849; (c) P. Piotrowiak, *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, 28, 143.
 3. (a) A. Aviram (Ed), *Molecular Electronics Science and Technology*, Engineering Foundation, New York, **1989**; (b) R. M. Metzger, Ch. Panetta, *New. J. Chem.*, **1991**, 15, 209; (c) J. P. Launay, *Molecular Electronics in Granular Nanoelectronics*, D. K. Ferry (Ed), Plenum Press, New York, **1991**; (d) *Acc. Chem. Res.*, 32, **1999**, número especial dedicado a *Molecular Materials in Electronics and Optoelectronic Devices*; (e) J. M. Endtner, F. Effenberger, A. Hartschub, H. Port, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 3037; (f) R. T. Hayes, M. R. Wasielewski, D. Gosztola, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 5563.

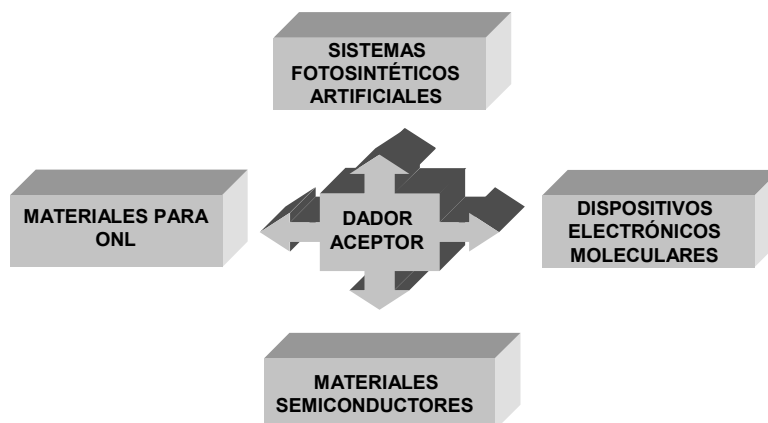


Figura 1. Aplicaciones potenciales para sistemas D-s-A.

El desarrollo de la denominada electrónica molecular comenzó en 1974 con los trabajos teóricos de Aviram y Ratner,⁴ quienes propusieron una molécula que podría actuar como un componente electrónico elemental, más concretamente como un rectificador (Figura 2). Mediante cálculos teóricos de orbitales moleculares (OM) se demostró que los sistemas que contienen dadores y aceptores de electrones conectados a través de una cadena de enlaces sencillos C-C, podían permitir una transferencia electrónica en una dirección bajo la influencia de una diferencia de potencial, y no en la contraria.

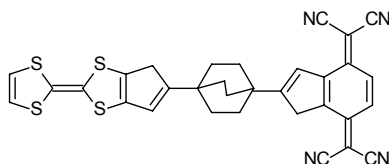


Figura 2. Rectificador molecular de Aviram-Ratner.

Pero el proceso de transferencia electrónica más espectacular es, sin duda, la fotosíntesis de plantas y bacterias. Este fenómeno, del cual depende la existencia de todos los seres vivos, se produce a través de procesos de separación de cargas con eficiencias próximas a la unidad (Figura 3).

4. A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.*, **1974**, 29, 277.

Así, se han sintetizado diversos compuestos D- σ -A⁵ dirigidos especialmente a la preparación de sistemas biomiméticos de la fotosíntesis con potencial aplicación en la conversión de energía solar.⁶ Estos sistemas están básicamente constituidos por porfirinas como subunidad estructural dadora y quinonas como subunidad estructural aceptora.

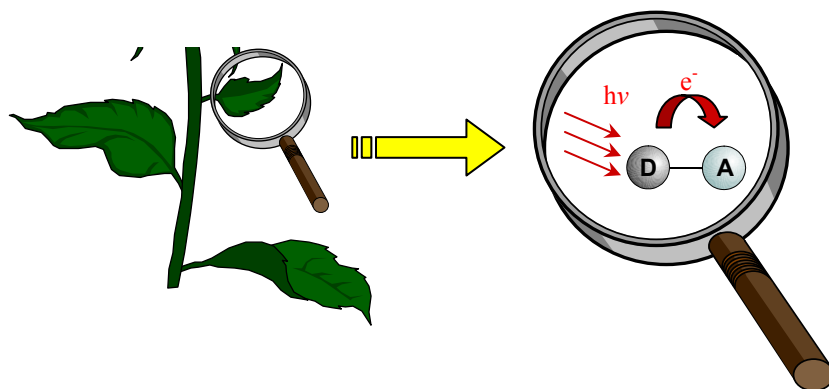


Figura 3. Fotosíntesis en plantas y bacterias.

Por otro lado, sistemas conjugados del tipo dador- π -aceptor han sido utilizados también para la obtención de cromóforos moleculares que presenten propiedades de óptica no lineal (ONL), fenómeno que requiere, necesariamente, una fuerte interacción de transferencia de carga intramolecular.⁷ En estas moléculas, la transferencia electrónica puede considerarse virtual, ya que nunca se alcanza la configuración D⁺-A⁻.⁸

La presente Memoria se encuadra dentro del campo de los materiales moleculares electroactivos y está dirigida hacia el diseño, síntesis y estudio de propiedades de nuevos sistemas moleculares dador-aceptor.

Así pues, en el Capítulo 1 de esta memoria se ha sintetizado un interesante grupo de moléculas en las que el [60]fullereno, como unidad aceptora de

5. (a) M. A. Fox, M. Chanon (Ed), *Photoinduced Electron Transfer*, Elsevier, Amsterdam, **1988**; (b) N. J. Head, A. M. Oliver, K. Look, N. R. Lokan, G. A. Jones, M. N. Paddon-Row, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 3219.
6. V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood (Ed), New York, **1991**.
7. (a) H. S. Nalwa, S. Miyata (Eds), *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, CRC Press, Boca Raton, Florida, **1996**; (b) H. S. Nalwa, *Adv. Mater.*, **1993**, 5, 342; (c) N. J. Long, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 21.
8. D. Chemla, J. Zyss (Eds), *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Academic Press, Orlando, FL, **1987**.

electrones, se encuentra unido covalentemente a diferentes grupos dadores de electrones como ferroceno, tetratíatfulvaleno (TTF) o TTFs π -extendidos. Las excepcionales propiedades electroquímicas y fotofísicas de estos sistemas permitirán acceder a nuevas series de díadas y tríadas electroactivas con interesantes propiedades de transferencia electrónica en el estado excitado.

En el Capítulo 2, se han diseñado un nuevo tipo de moléculas dador-aceptor en las que las subunidades estructurales dadoras de electrones son TTFs π -extendidos que se unen covalentemente, a través de espaciadores π -conjugados de diferente naturaleza, al sistema aceptor. Este tipo de díadas muestran una interesante respuesta óptica no lineal (ONL).

***Capítulo 1: Síntesis de Sistemas Electroactivos derivados de
TTF π -extendido y [60]fullereno.***

1.1. Introducción

A pesar de que solamente han transcurrido diez años desde la producción de fullerenos en cantidades multigramo llevada a cabo por Krätschmer *y col.*,⁹ la química del [60]fullereno ha experimentado un desarrollo sin precedentes.¹⁰

El hallazgo casual de esta tercera forma alotrópica del elemento químico carbono, se produjo al irradiar un disco de grafito con un láser y diluir el vapor de carbono resultante mediante una corriente de helio. Cuando se examinó el residuo cristalizado, se encontraron moléculas constituidas por 60 átomos de carbono. Intuyendo que estas moléculas tenían una forma semejante a la cúpula geodésica construida por el arquitecto Buckminster Fuller, fueron nombrados como Buckminsterfullerenos¹¹ o, más frecuentemente, fullerenos, en un nombre que, si bien se aparta de la nomenclatura química sistemática, aún conserva la terminación -eno que caracteriza a los compuestos orgánicos que poseen dobles enlaces.

Las fascinantes propiedades del C₆₀ tales como superconductividad,¹² ferromagnetismo,¹³ actividad biológica¹⁴ o propiedades de óptica no lineal,¹⁵ han

-
9. W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature*, **1990**, 347, 354.
 10. T. Braun, A. P. Schubert, R. N. Kostoff, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 23.
 11. H. W. Kroto, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, 111.
 12. A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, *Nature*, **1991**, 350, 600.
 13. P.-M. Allemand, K. C. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Holczer, S. Donovan, G. Grüner, J. D. Thompson, *Science*, **1991**, 253, 301.
 14. Para una revisión reciente, véase: T. Da. Ros, M. Prato, *Chem. Commun.*, **1999**, 663.
 15. (a) L. W. Tutt, A. Kost, *Nature*, **1992**, 356, 225; (b) F. Kajzar, C. Taliani, R. Danieli, S. Rossini, R. Zamboni, *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, 217, 418.

suscitado el interés de un elevado número de científicos en todo el mundo, llevando a la concesión del Premio Nobel, en 1996, a los descubridores de los fullerenos R. F. Curl, H. W. Kroto y R. E. Smalley.¹⁶

De este amplio rango de propiedades físicas y químicas que presenta el [60]fullereno, sus excepcionales propiedades electroquímicas y fotofísicas como aceptor y sensibilizador, resultan especialmente interesantes para la preparación de dispositivos electrónicos y, en particular, su aplicación en sistemas fotosintéticos artificiales.¹⁷

1.1.1.- ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DEL C₆₀.

1.1.1.1.- Estructura.

Los fullerenos (C_n) están constituidos por doce anillos pentagonales y m hexagonales, siendo $m = (C_n - 20)/2$, según predice el teorema de Euler, y en ellos cada átomo de carbono tiene hibridación sp^2 .

La estabilidad del C₆₀ se ha justificado mediante la regla del pentágono aislado,¹⁸ que permite sólo la formación de aquellos fullerenos en los que los anillos pentagonales se encuentran separados entre sí mediante hexágonos. De todos los fullerenos posibles, el C₆₀ es el fullereno más pequeño que obedece esta regla. Posee geometría icosaédrica (I_h) y, como consecuencia, todos los átomos de la esfera son equivalentes (Figura 4).

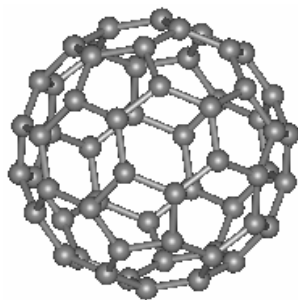


Figura 4. Molécula de [60]fullereno.

-
16. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, **1985**, 318, 162.
17. (a) N. Martín, L. Sánchez, B. Illescas, I. Pérez, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 2527; (b) H. Imahori, Y. Sakata, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 2445; (c) D. M. Guldi, *Chem. Commun.*, **2000**, 321.
18. T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein, G. E. Hite, *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 130, 203.

En el [60]fullereno, los 12 anillos pentagonales están rodeados de 20 hexagonales. Existen, por tanto, dos tipos de enlaces en su estructura: enlaces en la unión entre dos hexágonos ([6,6]) y enlaces en la unión entre un hexágono y un pentágono ([5,6]). Aunque inicialmente se consideró como una molécula “superaromática”, más tarde se encontró que posee una estructura poliénica, con todos los dobles enlaces localizados en los anillos de seis eslabones.¹⁹ La determinación estructural mediante difracción de rayos X del C₆₀ y de algunos de sus derivados corrobora la existencia de dos tipos de enlaces: “enlaces cortos” o enlaces [6,6] (1,38 Å) y “enlaces largos” o enlaces [5,6] (1,45 Å). Esto hace que la estructura pueda describirse como una esfera construida a partir de subunidades de [5]radialeno y 1,3,5-ciclohexatrieno fusionados.

La demanda geométrica del esqueleto esférico es tal que todos los dobles enlaces en el C₆₀ se desvían de la planaridad.²⁰ Esta piramidalización de los átomos de carbono sp^2 confiere al C₆₀ un exceso de tensión que es la responsable de la elevada reactividad del [60]fullereno. En realidad, el cambio de hibridación de sp^2 a sp^3 que acompaña a la mayoría de las reacciones químicas del C₆₀ se asocia con una disminución de la tensión en su estructura.²¹

1.1.1.2.- Propiedades físicas.

El fullereno C₆₀ a temperatura ambiente es un sólido que presenta una estructura cúbica centrada en las caras²² con grandes cavidades intersticiales, que suponen cerca del 27% del volumen de la celda unidad. Como consecuencia, el C₆₀ ($d = 1,68 \text{ g/cm}^3$)⁹ es mucho menos denso que el diamante ($d = 3,51 \text{ g/cm}^3$). Por debajo de 255 K se produce una transición de fase de primer orden a una estructura cúbica simple.²³

19. N. Matsuzawa, D. A. Dixon, T. Fukunaga, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 7594.
20. (a) R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25, 127; (b) R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 1797.
21. R. C. Haddon, *Science*, **1993**, 261, 1545.
22. R. Rycko, G. Dabbagh, R. C. Haddon, *Fullerenes: Synthesis, Properties, and Chemistry of Large Carbon Clusters*, p. 25, G. S. Hammond, V. J. Kuck (Eds.), American Chemical Society, Symposium Series 481, **1992**.
23. (a) P. A. Heiney, J. E. Fischer, A. R. McGhie, W. J. Romanow, W. J. Denenstien, J. P. McCauley, A. B. Smith III, D. E. Cox, *Phys. Rev. Lett.*, **1991**, 66, 2911; (b) A. Dworkin, H. Swarc, S. Leach, J. P. Hare, T. J. Dennis, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **1991**, 3/2 II, 979; (c) J. S. Tse, D. D. Klug, D. A. Wislon, Y. P. Handa, *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, 183, 387.

El calor de formación del C_{60} se ha determinado por calorimetría, siendo de 10,16 kcal/mol por átomo de carbono.²⁴ Es, por tanto, termodinámicamente menos estable que el grafito y el diamante.

El [60]fullereno es insoluble o muy poco soluble en la mayoría de los disolventes y forma agregados muy fácilmente, volviéndose incluso más insoluble.²⁵

Los fullerenos absorben fuertemente en el espectro UV (211, 256 y 328 nm en hexano) y moderadamente en el visible (bandas de intensidad y anchura variables de 430 a 635 nm, correspondientes a transiciones prohibidas). La absorción visible a 430 nm es la responsable del color púrpura que presentan las disoluciones de C_{60} .²⁶

El C_{60} es una molécula con una moderada capacidad aceptora de electrones (-0,6 V vs SCE) semejante a la de otras moléculas orgánicas, tales como benzo y naftoquinonas. Los cálculos teóricos predicen un LUMO triplemente degenerado de baja energía para el C_{60} , por lo que cabe esperar que acepte hasta un máximo de seis electrones²⁷ (Figura 5).

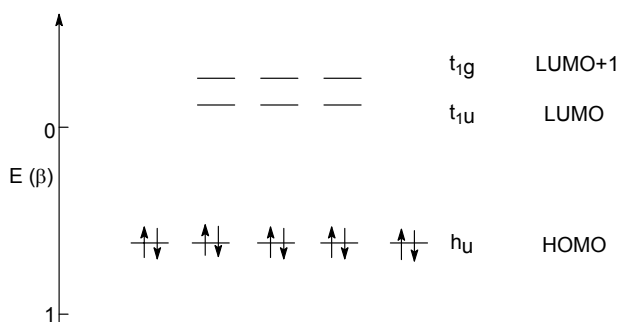


Figura 5. Diagrama de orbitales moleculares de Hückel para el C_{60} (tomado de ref. 27b).

24. H. D. Beckhaus, C. Rüchardt, M. Kao, F. Diederich, C. S. Foote, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, 63.
25. (a) R. S. Ruoff, D. S. Tse, R. Malhotra, D. C. Lorents, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 3379; (b) A. K. Evans, *J. Phys. Chem.*, **1998**, 102, 7016.
26. H. Ajie, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. D. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, R. Huffman, W. Krätschmer, Y. Rubin, K. E. Schriver, D. Sensharma, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 8630.
27. (a) A. D. Haymet, *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, 122, 421; (b) R. C. Haddon, L. E. Brus, K. Raghavachari, *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 125, 459; (c) S. Satpathy, *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 130, 545; (d) P. D. Hale, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 6087; (e) S. Larsson, A. Volosov, A. Rosen, *Chem. Phys. Lett.*, **1987**, 137, 501; (f) A. Rosen, B. Wastberg, *J. Chem. Phys.*, **1989**, 90, 2525.

En consonancia con las predicciones teóricas, la voltamperometría cíclica del [60]fullereno presenta seis ondas de reducción reversibles, implicando, cada una de ellas, un proceso de transferencia de un solo electrón²⁸ (Figura 6). Por tanto, como fullereno (C_{60}^{n-})²⁹ el C_{60} se transforma en un acumulador electrónico muy atractivo.

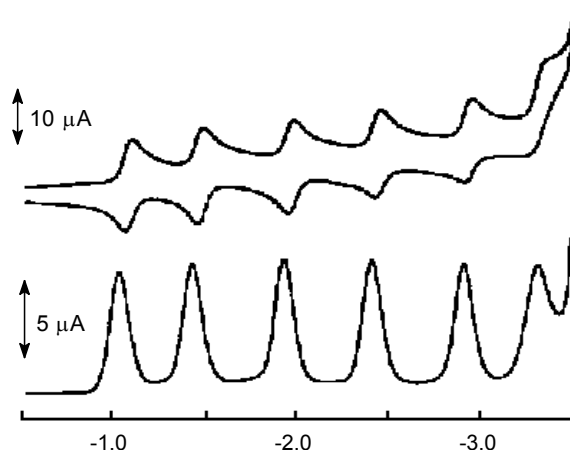


Figura 6. Voltamperogramas del C_{60} a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (tomada de ref. 28).

En cuanto a las propiedades fotofísicas del [60]fullereno, se ha caracterizado el estado excitado singlete del C_{60} ($\lambda_{\text{max}} = 513, 759, 885\text{ nm}$, tiempo de vida $\sim 1,3\text{ ns}$); este tiempo de vida tan corto es consecuencia de la alta velocidad de cruce intersistémico al estado triplete. El rendimiento cuántico triplete (ϕ_T) es próximo al 100 % consecuencia de la ya comentada alta velocidad de cruce intersistémico y del bajo valor del rendimiento cuántico de la fluorescencia. Los espectros de absorción triplete-triplete también han sido medidos para el C_{60} ($\lambda_{\text{max}} = 330, 750\text{ nm}$).³⁰ Es importante destacar, que el estado triplete del [60]fullereno convierte rápidamente el oxígeno triplete ($^3\text{O}_2$) en oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$). Este hecho sugiere que los fullerenos tienen un gran potencial para producir daño fotodinámico a sistemas biológicos.¹⁴

28. (a) Q. Xie, E. Pérez-Cordero, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 3978; (b) L. Echegoyen, L. E. Echegoyen, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 593.

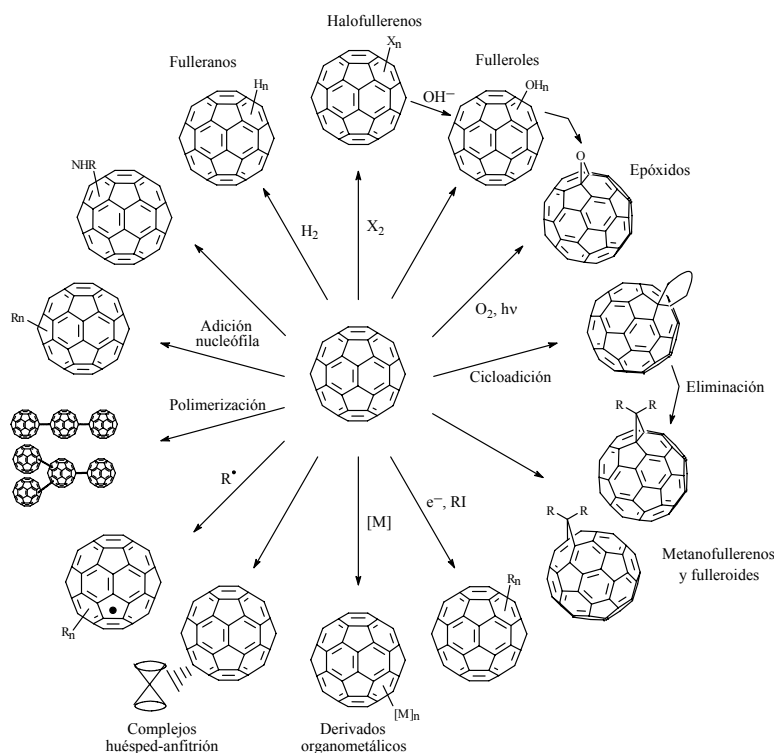
29. C. Reed, R. D. Bolskar, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1075.

30. Para una revisión de las propiedades fotofísicas y fotoquímicas de los fullerenos, véase: M. Maggini, D. M. Guldi, *Photo- and Electroactive Fulleropyrrolidines*, Marcel-Dekker, **2000**, *6*, 149.

1.1.2.- REACTIVIDAD DEL C₆₀.

La disponibilidad de fullerenos en cantidades macroscópicas abrió el camino al desarrollo de una *química tridimensional* sin precedentes sobre moléculas esféricas formadas únicamente por átomos de carbono.

Debido a la pobre deslocalización electrónica de su estructura, el C₆₀ es mucho más reactivo de lo que se esperaba en un principio, comportándose en su reactividad como una poliolefina deficiente en electrones.



Esquema 1

El principal objetivo de la química del fullereno es la síntesis de derivados estables, caracterizables y de estructura bien definida. Así, la funcionalización del

C_{60} ³¹ ha dado lugar a un gran número de compuestos que, a la vez que retienen la mayor parte de las propiedades del [60]fullereno, son mucho más fáciles de manejar. En este sentido, diferentes aproximaciones sintéticas han dado excelentes resultados. En el Esquema 1 se recogen algunas reacciones generales que han conducido a la obtención de nuevos organofullerenos.

El progreso experimentado en la preparación de derivados de fullereno es tal, que una revisión completa de cada una de estas reacciones generales requeriría un extenso trabajo de revisión bibliográfica, que no es el único objetivo de la presente Memoria. Por tanto, vamos a concentrar nuestra atención principalmente sobre las reacciones de adición al C_{60} .

En los Antecedentes de este primer Capítulo examinaremos, en primer lugar, cómo la adición de fragmentos electroactivos al [60]fullereno proporciona sistemas fotoactivos biomiméticos de la fotosíntesis natural. Así, el empleo de una gran variedad de compuestos para su conexión al C_{60} tales como: anillos aromáticos, aminas, ferrocenos, porfirinas, oligómeros hidrocarbonados rígidos, oligómeros conjugados, complejos de Ru (II), diferentes sistemas supramoleculares y, especialmente, tetratíafulvalenos (TTFs) serán brevemente considerados.

Seguidamente, analizaremos las dos reacciones más eficaces y versátiles en la química de fullerenos, las reacciones de cicloadición 1,3-dipolar de iluros de azometino y la cicloadición Diels-Alder, que, además, han sido las empleadas para la preparación de las díadas y tríadas que se presentan en esta Memoria.

Por último, un breve repaso a la reacción de Bingel nos servirá para introducir la novedosa reacción retro-Bingel, cuyo mecanismo está todavía por determinar, y sobre la que se han realizado algunos ensayos en el presente trabajo, en la búsqueda de indicios que permitan elucidar las vías que sigue tan sorprendente reacción.

-
31. (a) F. Wudl, *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25, 157; (b) R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature*, **1993**, 363, 685; (c) A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 1138; (d) A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, **1994**; (e) F. Diederich, L. Isaacs, D. Philp, *Chem. Soc. Rev.*, **1994**, 23, 243; (f) A. Hirsch, *Synthesis*, **1995**, 895; (g) *The Chemistry of Fullerenes*, R. Taylor (Ed.), World Scientific, Singapore, **1995**; (h) *Tetrahedron Symposia-in-Print Number 60, Fullerene Chemistry*, A. B. Smith (Ed.), **1996**, 52; (i) F. Diederich, C. Thilgen, *Science*, **1996**, 271, 317; (j) M. Prato, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 1097; (k) M. Prato, M. Maggini, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 31, 519; (l) F. Diederich, M. Gómez-López, *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, 28, 263; (m) A. Hirsch, *Top. Curr. Chem.*, **1999**, 199; (n) J. L. Segura, N. Martín, *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, 29, 13; (ñ) R. Taylor, *Synlett*, **2000**, 776.

1.2. Antecedentes

1.2.1.- TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA FOTOINDUCIDA EN SISTEMAS DADOR-ACEPTOR BASADOS EN C_{60} .

La conversión de energía solar es una de las líneas de investigación más atractiva en la actualidad, ya que podría plantear una alternativa a graves problemas energéticos y medioambientales. Por otro lado, la fotosíntesis es uno de los procesos más elaborados de la naturaleza. La organización en el centro de reacción fotosintético de las bacterias es relativamente simple: una eficiente separación de carga que se consigue embebiendo los diferentes componentes foto- y redox-activos mediante interacciones no covalentes en una matriz proteica.

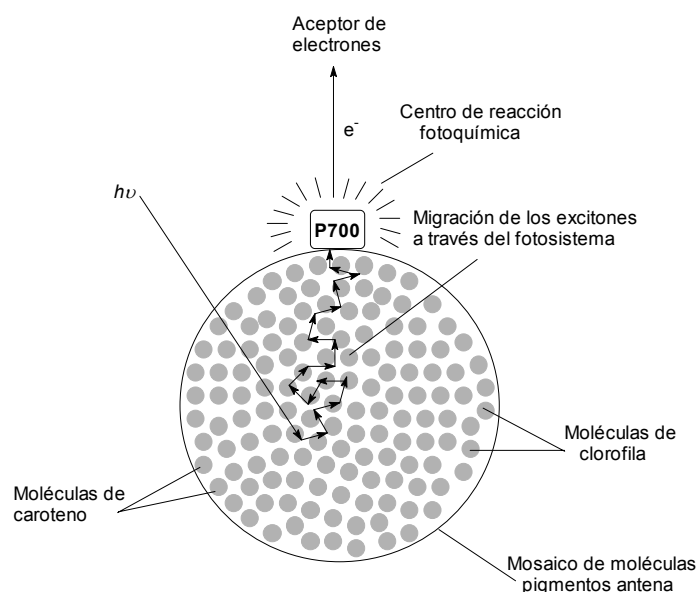


Figura 7. *Mecanismo de deslocalización electrónica en la superficie de un fotosistema.*

Por tanto, no es de extrañar que una de las metas más perseguidas sea el diseño y la construcción de dispositivos fotovoltaicos moleculares, que imiten la habilidad

de las plantas verdes y otros organismos fotosintéticos en el uso de la luz solar para producir compuestos químicos de alta energía por medio de un estado de separación de cargas.

Principalmente, estas metodologías biomiméticas, tales como enlaces de hidrógeno, complejaciones dador-aceptor, interacciones electrostáticas y apilamientos π - π , garantizan el control sobre la modulación de la composición, y simultáneamente, consiguen arquitecturas rígidas bien definidas con una alta direccionalidad y selectividad.

En concreto, la absorción de luz por parte de díadas D-A provoca la formación de un estado excitado singlete, el cual puede desactivarse volviendo al estado fundamental (k_d), o bien puede dar lugar al estado de separación de cargas ($D^{\bullet+}$ - $A^{\bullet-}$), mediante un proceso de transferencia electrónica. Éste, mediante un mecanismo de recombinación de carga, vuelve al estado fundamental. El proceso global es el encargado de generar el *potencial químico* ($h\nu + \Delta G^0$), como se aprecia en la siguiente Figura.³²

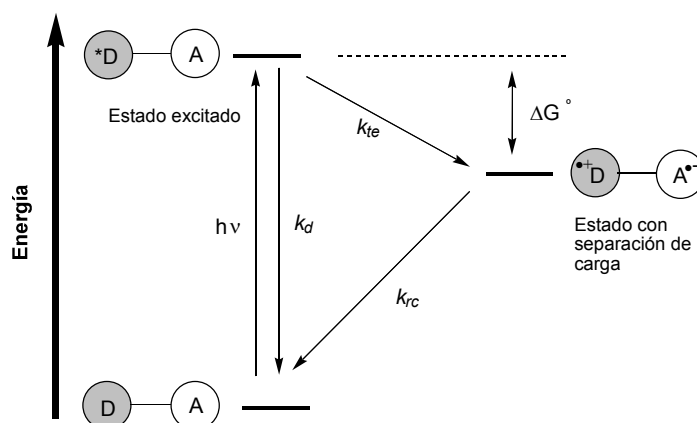


Figura 8. Procesos de transferencia electrónica fotoinducida en un sistema D-A.

En el diseño de un dispositivo fotovoltaico deben considerarse los siguientes criterios:

- El rendimiento cuántico del proceso de separación de carga debe ser lo mayor posible, es decir $k_{te} \gg k_d$ ($k_{te} > 10^{10} \text{ s}^{-1}$).

32. K. A. Jolliffe, S. J. Langford, M. G. Ranasinghe, M. J. Shephard, M. N. Paddon-Row, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 1238.

- El tiempo de vida del estado con separación de cargas (τ_{sc}), debe ser lo suficientemente grande como para que pueda llevarse a cabo un proceso químico. En la práctica este tiempo debe ser superior a 1 μ s.
- El contenido energético del estado de separación de carga debe ser lo más elevado posible, asegurándose así un máximo de conversión de la energía fotónica en potencial químico. Por lo tanto, $|\Delta G^0|$ debe ser pequeño.

La diferencia fundamental entre estos sistemas biomiméticos y la fotosíntesis natural es que los dadores y aceptores en esta última, se encuentran dentro de matrices proteicas. Los sistemas fotosintéticos artificiales generalmente se unen mediante enlaces covalentes. Si examinamos la teoría de Marcus,¹ la constante de transferencia electrónica se expresa según la ecuación:

$$k_{TE} = (4\pi^3/h^2\lambda k_B T)^{1/2} V^2 \exp[(-\Delta G + \lambda)^2/4\lambda k_B T]$$

donde V es el acoplamiento electrónico, $-\Delta G$ la diferencia de energía libre entre reactivos y productos, λ la energía de reorganización, T la temperatura absoluta, h la constante de Planck y k_B la constante de Boltzmann.

La matriz proteica no sólo afecta al acoplamiento electrónico entre el par redox, sino también a la energía de reorganización del sistema. Considerando la curva parabólica de Marcus para la transferencia electrónica, existen dos zonas separadas por un máximo a $-\Delta G = \lambda$; cuando un desplazamiento del incremento de energía libre hacia valores más positivos produce un aumento en la constante de transferencia electrónica, estamos en la *región normal* de Marcus, y cuando el desplazamiento de $-\Delta G$ hacia valores más positivos conduce a un descenso en la constante de transferencia electrónica, estamos en la *región invertida* de Marcus. En la fotosíntesis natural, el valor de la energía de reorganización es optimizado para cada proceso de transferencia electrónica, siendo una baja energía de reorganización la que hace que el proceso de separación de cargas transcurra más rápidamente ($-\Delta G < \lambda$) que el de recombinación, estando este último desplazado a la región invertida de Marcus ($-\Delta G > \lambda$).

Recientemente, los fullerenos y, en particular, la molécula de C_{60} , han proporcionado resultados muy positivos en el diseño de sistemas D-A electroactivos.¹⁷ Algunas de las propiedades del C_{60} son especialmente prometedoras para llevar a cabo una eficiente conversión de la energía solar en formas de energía utilizables. Estas son:

- Moderado valor del primer potencial de reducción, similar al de benzo y naftoquinonas, y la posibilidad de formar multianiones estables con aplicación en sistemas multicomponente.²⁸
- Geometría icosaédrica, naturaleza piramidal de los átomos de carbono y una característica configuración electrónica, con la combinación del sistema π del C_{60} ,

en un cromóforo que presenta un LUMO triplemente degenerado de baja energía.²⁷

- Baja energía de reorganización (λ). En el anión $C_{60}^{\bullet-}$ la carga se deslocaliza sobre la esfera de carbono tridimensional del C_{60} y la densidad de carga en cada carbono es muy baja, ralentizándose por tanto el proceso de recombinación de carga.³³

De este modo, el [60]fullereno en los procesos de transferencia electrónica fotoinducida es capaz de producir eficazmente una rápida separación de carga y, con posterioridad, una lenta recombinación de carga en la oscuridad,³⁴ lo que le convierte en un candidato idóneo para estudios de transferencia electrónica tanto *inter* como *intramoleculares*.

1.2.1.1.- Diferentes tipos de díadas dador-aceptor derivadas de C_{60} .

Durante los últimos años se ha llevado a cabo la unión de fullerenos a diferentes especies foto y electroactivas, como una nueva aproximación a la preparación de materiales que producen estados de separación de cargas de tiempos de vida largos con elevados rendimientos cuánticos.¹⁷

En primer lugar, se estudiaron las propiedades electrónicas de compuestos en los que la unidad dadora estaba formada por anillos aromáticos policondensados, tales como benceno, naftaleno, fenantreno y pireno^{35,36} (Figura 9).

En los espectros de estos derivados no se observa la fluorescencia de los anillos aromáticos, ni siquiera en el caso del pireno, debido a la desactivación de la misma mediante transferencia de energía singlete-singlete intramolecular. Los resultados obtenidos indican una interacción electrónica intramolecular débil entre el C_{60} y el sistema aromático correspondiente. Este resultado experimental es similar al obtenido recientemente por Daub y *col.*³⁷ para otra serie de cicloaductos con sistemas

-
33. (a) H. Imahori, K. Hagiwara, T. Akiyama, M. Akoi, S. Taniguchi, T. Okada, M. Shirakawa, Y. Sakata, *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 263, 545; (b) D. M. Guldi, K.-D. Asmus, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 5744.
34. P. A. Liddell, J. P. Sunida, A. N. McPherson, L. Noss, G. R. Seely, K. N. Clark, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *Photochem. Photobiol.*, **1994**, 60, 537.
35. Y. Nakamura, T. Minowa, S. Tobita, H. Shizuka, J. Nishimura, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1995**, 2351.
36. T. Tago, T. Minowa, Y. Okada, J. Nishimura, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34, 8461.
37. T. Gareis, O. Köthe, J. Daub, *Eur. J. Org. Chem.*, **1998**, 1549.

aromáticos policíclicos, preparados siguiendo la metodología desarrollada por Danishefsky.³⁸

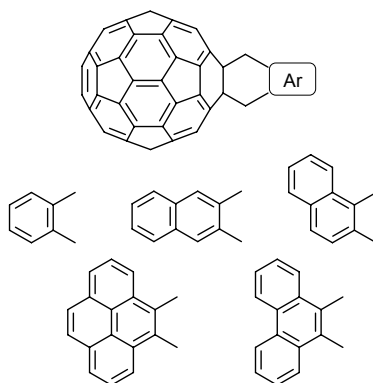


Figura 9. Cicloaductos con sistemas aromáticos policíclicos.

Yoshida *y col.*³⁹ llevaron a cabo la síntesis del aducto **1** mediante cicloadición 1,3-dipolar de 1,3-difenilnitrilimina, generada *in situ* a partir de *N*-(α -clorobenciliden)-*N'*-fenilhidrazina. Este compuesto presenta una banda de transferencia electrónica en su espectro de absorción UV-vis, que se desplaza a mayores longitudes de onda al aumentar la polaridad del disolvente (Figura 10).

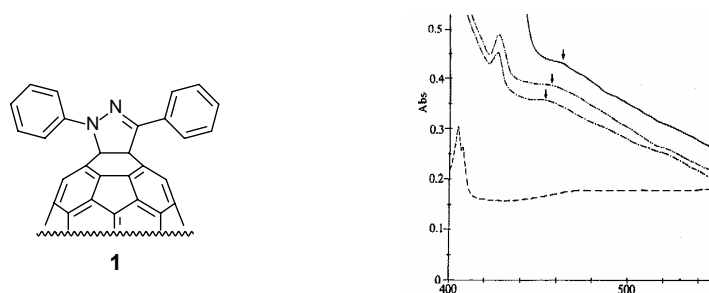


Figura 10. Espectro UV-vis del compuesto **1**.

Esta transferencia de carga (TC) intramolecular se puede racionalizar atendiendo a la alta participación del anillo de pirazolina en el HOMO, calculado teóricamente, de la molécula. De este estudio se concluye que el grupo *N*-fenilo interacciona más fuertemente con el esqueleto del C₆₀ que el grupo C-fenilo en la TC intramolecular.³⁹

38. (a) S. R. Wilson, Q. Lu, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34, 8043; (b) J. G. Allen, M. F. Hentenmaan, S. J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 571.

39. Y. Matsubara, H. Tada, S. Nagase, Z. Yoshida, *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 5372.

La cicloadición de óxidos de nitrilo al C_{60}^{40} se ha empleado también para el estudio de interacciones de transferencia electrónica. Así, se ha llevado a cabo la preparación de las díadas **2** y **3**, en las que el anillo de pirazol como fragmento dador se une covalentemente al poderoso aceptor isoxazolofullereno (Figura 11).⁴¹

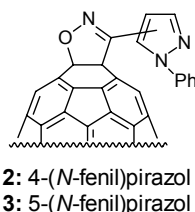


Figura 11. Díadas isoxazolofullereno-pirazol.

En estas estructuras los espectros de 1H -RMN y UV-vis sugieren una débil interacción de TC en el estado fundamental. Adicionalmente, la distancia calculada en la díada **2** para el átomo de carbono del anillo de pirazol más próximo a la superficie del C_{60} es de 3,29 Å, distancia inferior a la suma de los radios de Van der Waals en una interacción C-C (3,40 Å).

Irngartinger y col.⁴² han comprobado cómo la velocidad de transferencia electrónica en fullerenos sustituidos por dadores (**4a-m**) se puede modular en función de la capacidad dadora del sustituyente, y de la estructura electrónica y la longitud del espaciador utilizado (Figura 12).

40. (a) M. S. Meier, M. Poplawska, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 4524; (b) H. Irngartinger, C.-M. Köhler, U. Huber-Patz, W. Krätschmer, *Chem. Ber.*, **1994**, 127, 581; (c) M. S. Meier, M. Poplawska, A. L. Compton, J. P. Shaw, T. Selegue, F. Guarr, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 7044; (d) M. S. Meier, D. J. Rice, *Fullerenes, Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials* **1995**, 2, 1128; (e) H. Irngartinger, A. Weber, T. Escher, *Liebigs Ann.*, **1996**, 1845; (f) H. Irngartinger, C.-M. Köhler, G. Baum, D. Fenske, *Liebigs Ann.*, **1996**, 1609; (g) H. Irngartinger, A. Weber, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 4137; (h) M. S. Meier, M. Poplawska, *Tetrahedron*, **1996**, 52, 5043; (i) H. Irngartinger, A. Weber, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 2075; (j) T. Da Ros, M. Prato, F. Novello, M. Maggini, M. De Amici, C. De Michele, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1997**, 59; (k) H. Irngartinger, A. Weber, T. Oeser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 1279; (l) H. Irngartinger, A. Weber, T. Escher, P. W. Fettel, F. Gassner, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 2087; (m) H. Irngartinger, A. Weber, T. Escher, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 1647; (n) A. Yashiro, Y. Nishida, K. Kobayashi, M. Ohno, *Synlett*, **2000**, 361.
41. P. de la Cruz, E. Espildora, J. J. García, A. de la Hoz, F. Langa, N. Martín, L. Sánchez, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 4889.
42. H. Irngartinger, P. W. Fettel, T. Escher, P. Tinnefeld, S. Nord, M. Sauer, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 455.

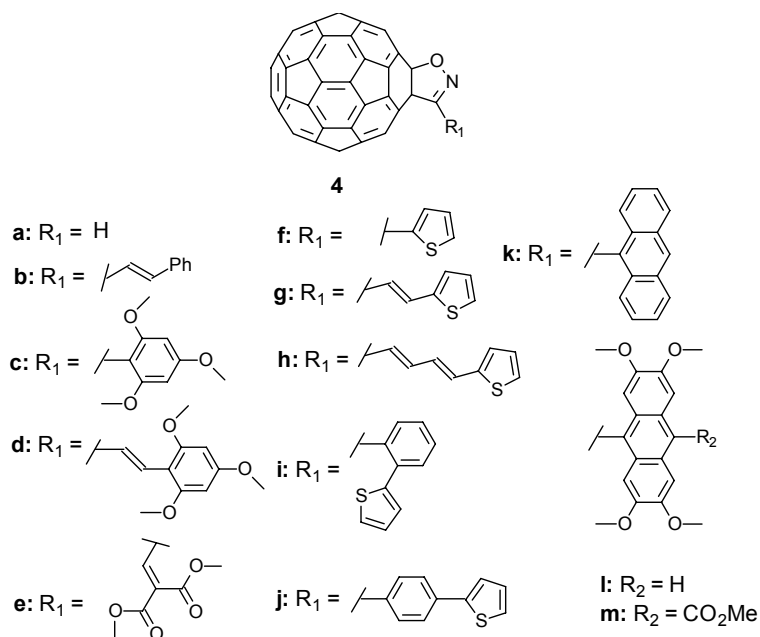


Figura 12. Isoxazolofullerenos diferentemente funcionalizados.

Los derivados obtenidos, se pueden dividir en aquellos cuya desactivación de la fluorescencia es afectada por la polaridad del disolvente (**4a-c**, **4e-g**, y **4i-k**) y aquellos en los que este proceso no se ve influenciado por la polaridad del medio (**4d**, **4h**, **4l**, **4m**). Los compuestos **4d** y **4h** son los que muestran un tiempo de desactivación de la fluorescencia más corto, lo que parece deberse a la presencia de dobles enlaces adicionales en el espaciador, que incrementan el efecto dador de electrones de los sustituyentes trimetoxifenilo y tienilo respectivamente.

Las posibles interacciones entre diferentes aminas, típicamente dadoras de electrones, y el C_{60} , se ha estudiado para los compuestos **5-9** (Figura 13).⁴³

43. (a) R. M. Williams, J. M. Zwier, J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 4093; (b) Y. Nakamura, T. Minowa, Y. Hayashida, S. Tobita, H. Shizuka, J. Nishimura, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1996**, *92*, 377; (c) R. M. Williams, M. Koeberg, J. M. Lawson, Y.-Z. An, Y. Rubin, M. N. Paddon-Row, J. W. Verhoeven, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 5055; (d) G. E. Lawson, A. Kitaygorodskiy, Y.-P. Sun, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 5913; (e) S.-G. Liu, L. Shu, J. Rivera, H. Liu, J.-M. Raimundo, J. Roncali, A. Gorgues, L. Echegoyen, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 4884.

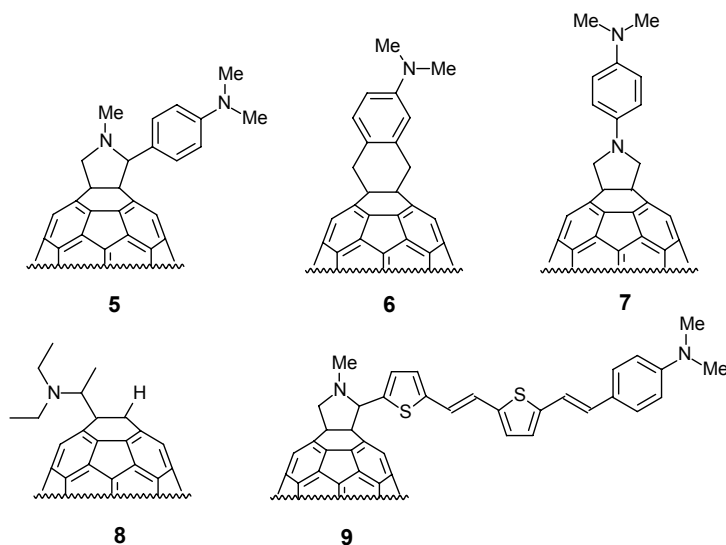


Figura 13. Aductos de C_{60} con aminas como fragmentos dadores.

Los compuestos **5** y **6** presentan una transferencia de carga fotoinducida (TCF) sólo en disolvente polares,^{43a,b} por ello se sustituyó el cromóforo *N,N*-dimetilanilina (DMA) por el TMPD (*N,N,N',N'*-tetrametil-*p*-fenilendiamina),^{43c} con mayor capacidad dadora. En el caso del compuesto **7**, sí se observa un estado con separación de cargas independientemente de la polaridad del disolvente, pero su tiempo de vida está por debajo de la escala del nanosegundo. En el compuesto **8**, la existencia de un mecanismo de transferencia electrónica intramolecular es confirmada por el marcado efecto que produce la adición de una disolución ácida en la desactivación de la fluorescencia.^{43d}

En nuestro grupo de trabajo, se ha sintetizado un dímero de [60]fullereno, en el que las dos unidades de C_{60} están conectadas a través de un anillo de pirrolidina al fragmento dador (Figura 14).⁴⁴

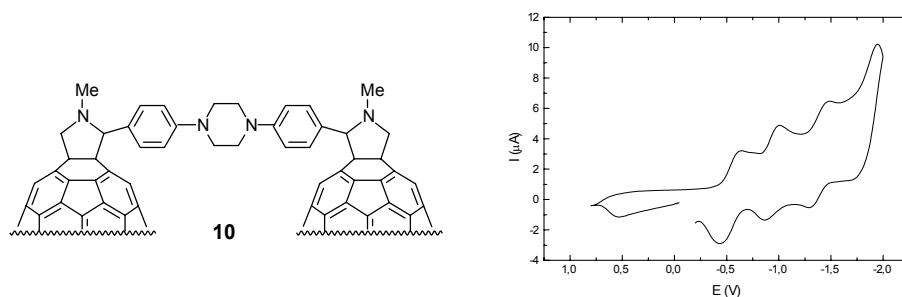


Figura 14. Voltamperometría cíclica del dímero **10**.

44. A. I. de Lucas, N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 9391.

Formalmente, el compuesto **10** podría considerarse como el dímero de la fulleropirrolidina **5**, por lo que sería un sistema de tipo A-D-D-A. El estudio electroquímico de esta molécula pone de manifiesto una capacidad dadora de la subunidad de *N,N*-dimetilanilina en **5** ligeramente superior al fragmento electrodador en **10**. Los datos de voltamperometría cíclica indican, asimismo, que este producto se comporta como dos monómeros independientes, no observándose ninguna interacción electrónica entre las dos unidades de C₆₀ (Figura 14).⁴⁴

Recientemente, se ha descrito la formación de una nueva díada C₆₀-*o*-fenilendiamina,⁴⁵ obtenida mediante un proceso de ciclopropanación nucleófila que conduce solamente a la formación del isómero ecuatorial **11**. Una prueba adicional para confirmar la estructura del producto **11**, consiste en la formación del hexaaducto correspondiente, mediante el efecto “plantilla” desarrollado por Hirsch y *col.*⁴⁶

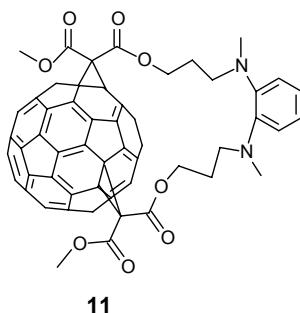


Figura 15. Díada C₆₀-*o*-fenilendiamina.

En el estudio fotofísico de esta díada, la absorción característica del anión radical del C₆₀ a 1065 nm, sirve para determinar el tiempo de vida del estado con separación de cargas ($\tau = 683$ ns en benzonitrilo) y el rendimiento cuántico del proceso de generación del par radicalico de cargas separadas ($\phi = 0,21$ en benzonitrilo). Para esta díada en concreto, la desactivación del estado con separación de cargas se ralentiza en disolventes polares, lo que significa que el proceso de recombinación de carga se da en la región normal de la “parábola de Marcus”.⁴⁵

Una manera de disminuir la velocidad de recombinación y de estabilizar el estado con separación de cargas en los procesos fotofísicos, es la formación de agregados de fullereno basados en díadas electroactivas. En este sentido, Guldi y *col.*⁴⁷ han preparado agregados de una díada C₆₀-anilina, en los que los pares radicalicos tienen un tiempo de vida de 60 μ s, mientras que en la díada aislada no se

45. M. Diekers, A. Hirsch, Ch. Luo, D. M. Guldi, K. Bauer, U. Nickel, *Org. Lett.*, **2000**, 2, 2741.

46. I. Lamparth, C. Maichle-Mössner, A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 1607.

47. K. G. Thomas, V. Biju, D. M. Guldi, P. V. Kamat, M. V. George, *J. Phys. Chem.*, **1999**, 103, 8864.

detectó ningún intermedio de transferencia de carga. En este tipo de agregados, las cargas se deslocalizan alrededor de todo el sistema (Figura 16).

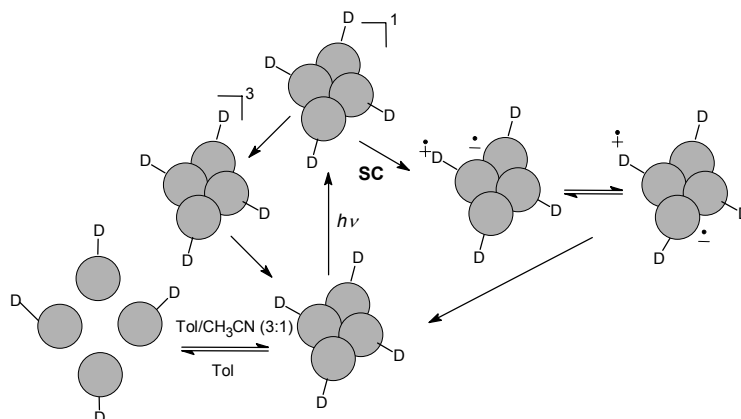


Figura 16. Agregados de diadas electroactivas basadas en C₆₀.

El grupo de Paddon-Row se ha caracterizado por la preparación de nuevos sistemas D-s-A en los que el espaciador es un oligómero saturado hidrocarbonado de diferente longitud,^{43c,48,49} de tal modo que la transferencia electrónica y de energía entre el dador y el aceptor tiene lugar mediante un mecanismo de acoplamiento a través de enlaces.⁵⁰

En el caso del derivado **12** (Figura 17) se observa una transferencia de carga fotoinducida en disolventes polares, con un valor excepcionalmente alto (0,25 μs) del tiempo de vida del estado con cargas separadas.⁴⁸

Para intentar incrementar todavía más la vida de este estado con separación de cargas, de cara a las aplicaciones prácticas, el mismo grupo de investigación ha propuesto la utilización de sistemas policromofóricos, de tal modo que se establezca un gradiente de centros redox con una geometría bien definida.^{2,32}

48. J. M. Lawson, A. M. Oliver, D. F. Rothenfluh, Y.-Z. An, G. A. Ellis, M. G. Ranasinghe, S. I. Khan, A. G. Franz, P. S. Ganapathi, M. J. Shepard, M. N. Paddon-Row, Y. Rubin, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 5032.
49. (a) S. I. Khan, A. M. Oliver, M. N. Paddon-Row, Y. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 4919; (b) T. D. M. Bell, T. A. Smith, K. P. Ghiggino, M. G. Ranasinghe, M. J. Shepard, M. N. Paddon-Row, *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, 268, 223.
50. M. N. Paddon-Row, *Acc. Chem. Res.*, **1994**, 27, 18.

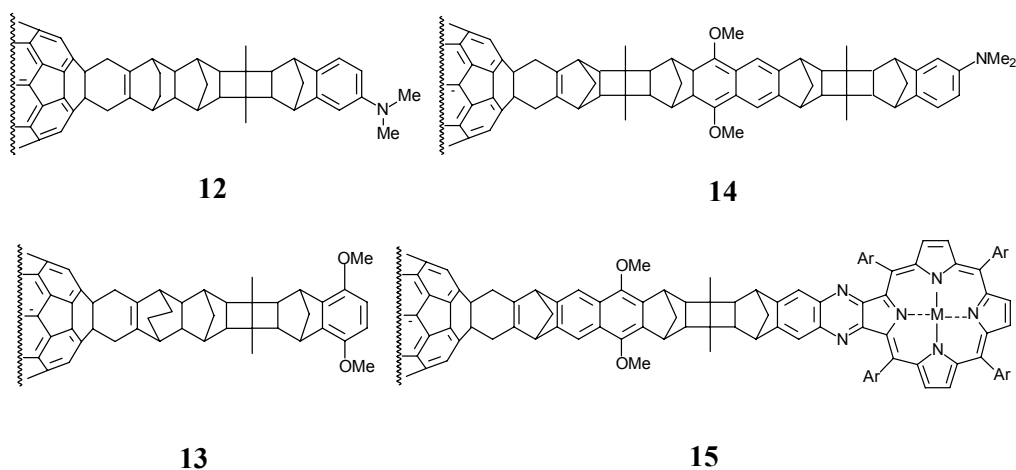


Figura 17. Ejemplos representativos de cicloaductos con puentes hidrocarbonados rígidos.

Mediante esta aproximación, se han preparado los sistemas tricromofóricos **14** y **15**.³² En ambos casos se forman los aductos *sin* y *anti*, fácilmente separables mediante cromatografía de columna. Además, cálculos semiempíricos AM1 indican que hay dos conformaciones energéticamente degeneradas (plegada y extendida), y la conformación extendida presenta una disposición de los cromóforos tan próxima, que sería posible considerar la intervención del disolvente en los caminos de separación y recombinación de cargas.

Adicionalmente, la determinación estructural del compuesto **13** mediante difracción de rayos X pone de manifiesto la existencia de un curioso empaquetamiento cristalino, en el que el grupo dimetoxibenceno interacciona con el C₆₀ vecino en estado sólido (Figura 18),⁴⁸ de modo semejante al ya observado para otros sistemas D-A basados en C₆₀.⁵¹

51. (a) P. Belik, A. Gügel, A. Kraus, J. Spickermann, V. Enkelmann, G. Frank, K. Müllen, *Adv. Mater.*, **1993**, 5, 854; (b) F. Diederich, U. Jonas, V. Gramlich, A. Herrmann, H. Ringsdorf, C. Thilgen, *Helv. Chim. Acta*, **1993**, 76, 2445.

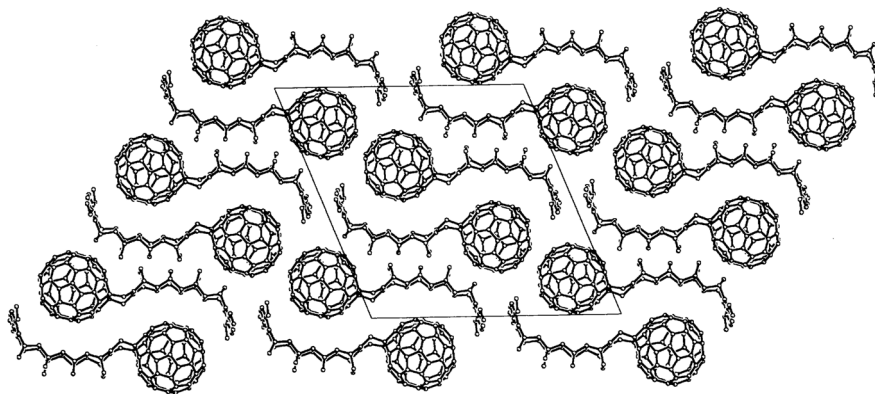


Figura 18. *Empaquetamiento cristalino del cicloaducto Diels-Alder 13 (tomada de ref. 48).*

Prato y col. han estudiado sistemas D-s-A en los que el ferroceno (Fc) actúa como unidad dadora.^{52,53} Los datos de voltamperometría cíclica y UV-vis de estos derivados no revelan la existencia de interacciones de TC en disolución (Figura 19).

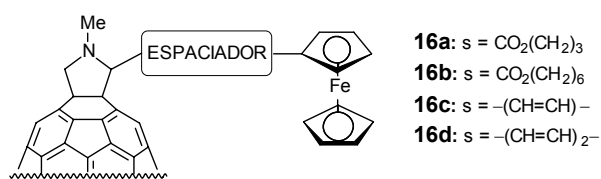


Figura 19. *Díadas C₆₀-Fc con diferentes espaciadores.*

El estudio de los espectros de fluorescencia de estos sistemas muestra, en todos los casos, una TCF desde el estado excitado singlete del C₆₀ (Figura 20). Mientras que las díadas con un espaciador insaturado rígido (**16c** y **16d**) experimentan una rápida recombinación de carga, el espaciador hidrocarbonado saturado en **16a** y **16b** estabiliza un estado de cargas separadas con tiempos de vida altos ($\tau = 1,8 \mu\text{s}$ para **16a** y $\tau = 2,5 \mu\text{s}$ para **16b**).⁵³

52. M. Prato, M. Maggini, C. Giacometti, G. Scorrano, G. Sandoná, G. Farnia, *Tetrahedron*, **1996**, 52, 5221.

53. D. M. Guldi, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 974.

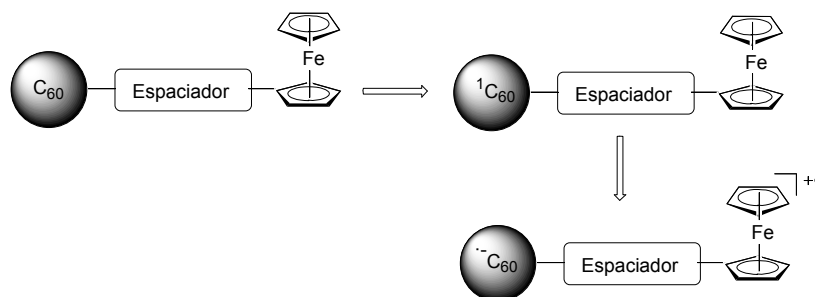


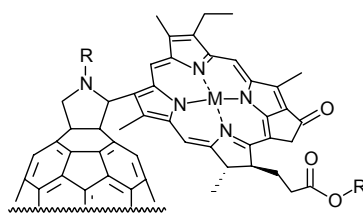
Figura 20. Fotoexcitación y separación de cargas en la díada C_{60} -s-Fc.

Los iones pirrolidinio son más fáciles de reducir que la mayoría de los monoadductos de C_{60} , e incluso que el propio C_{60} .^{54,55} Sobre la base de estas consideraciones, se ha llevado a cabo la preparación de díadas de fulleropirrolidinio-ferroceno, y éstas muestran una separación de cargas más rápida que las estructuras **16**. Asimismo, la presencia de cargas adicionales parece estabilizar el par radicalico formado.⁵⁶

1.2.1.2. Díadas y tríadas de C_{60} con grupos dadores derivados de porfirinas.

Teniendo en cuenta otro tipo de dadores, han sido sintetizados aductos de C_{60} con ftalocianinas y hemiporfirinas.⁵⁷ El estudio de las propiedades redox de estos sistemas pone de manifiesto que la reducción de la unidad de C_{60} ejerce una notable influencia en las propiedades ópticas de la ftalocianina, cuando la separación entre ambas unidades electroactivas es pequeña y a través de espaciadores rígidos.^{57a} Pero más interesante resulta la preparación de díadas con clorinas, que son cromóforos presentes en los sistemas fotosintéticos naturales. (Figura 21).⁵⁸

54. D. M. Guldi, H. Hungerbühler, K.-D. Asmus, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 1783.
55. T. Da Ros, M. Prato, M. Carano, P. Ceroni, F. Paolucci, S. Roffia, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 11645.
56. (a) D. M. Guldi, M. Prato, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, 695; (b) D. M. Guldi, Ch. Luo, T. Da Ros, M. Prato, resultados sin publicar.
57. (a) T. G. Linssen, K. Dür, M. Hanack, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 103; (b) K. Dür, S. Fiedler, T. Linben, A. Hirsch, M. Hanack, *Chem. Ber.*, **1997**, *130*, 1375; (c) A. Sastre, A. Gouloumis, P. Vazquez, T. Torres, V. Doan, B. J. Schwartz, F. Wudl, L. Echegoyen, J. Rivera, *Org. Lett.*, **1999**, *1*, 1807.
58. (a) J. Zheng, T. J. Dougherty, R. K. Pandey, *Chem. Commun.*, **1999**, 2469; (b) N. V. Tkachenko, L. Rantala, A. Y. Tauber, J. Helaja, P. H. Hynninen, H. Lemmetyinen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 9378; (c) F.-P. Montforts, O. Kutzki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, *39*, 599.



17a: M = 2H, R = CH₃

17b: M = Zn, R = CH₃

Figura 21. Díada C₆₀-clorina.

El estudio fotofísico de las díadas **17a,b** es semejante al de los sistemas C₆₀-porfirina que consideraremos a continuación, con la excepción de que la generación del estado con separación de cargas es precedido por la formación de un excíplete intramolecular en el caso de disolventes polares, con un tiempo de vida de 140 ps para **17b**.^{58b}

En el empeño por conocer los mecanismos de transferencia electrónica en los procesos naturales, se ha llegado incluso a la reconstrucción de proteínas modificadas con [60]fullereno,⁵⁹ pero el mayor número de ensayos ha sido realizado sobre porfirinas.

El anillo de porfirina es, sin duda, el dador de electrones más empleado en el diseño de sistemas fotosintéticos artificiales. Las díadas y tríadas C₆₀-porfirina experimentan procesos de transferencia de carga fotoinducida y han sido empleadas con éxito en la generación de fotocorriente,⁶⁰ demostrando así el interés de estos sistemas como materiales fotoactivos.^{17,61}

La fotoexcitación de díadas porfirina-espaciador-C₆₀ conduce a dos procesos competitivos (Figura 22). El primero es una *transferencia de energía* (1) que conduce a la formación del poco duradero estado excitado singlete del C₆₀ ($\tau \approx 1,3$ ns). El estado triplete de C₆₀, con una vida larga ($\tau \approx 133$ μ s), se produce rápidamente mediante cruce intersistémico. La detección de este estado se verifica en función de la cantidad de ¹O₂ generado. El otro proceso competitivo, es una separación de cargas (SC) (2), una *transferencia electrónica* proporciona el par radicalico P^{•+}-C₆₀^{•-}, que regresa al estado fundamental a través de un proceso de

59. H. Murakami, Y. Okusa, S. Kiyonaka, I. Hamachi, S. Shinkai, N. Nakashima, *Chem. Lett.*, **1999**, 46.

60. (a) T. Akiyama, H. Imahori, Y. Sakata, *Chem. Lett.*, **1994**, 1447; (b) T. Akiyama, H. Imahori, A. Ajawakan, Y. Sakata, *Chem. Lett.*, **1996**, 907.

61. H. Imahori, Y. Sakata, *Adv. Mater.*, **1997**, 1, 537.

recombinación de cargas (RC) (3), si bien este proceso puede transcurrir ocasionalmente a través de fullereno triplete (Figura 22).

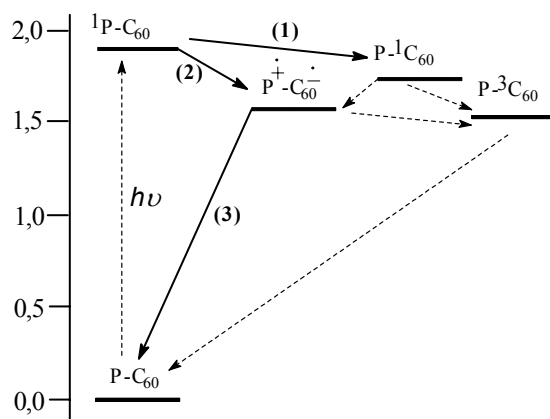


Figura 22. Estados y caminos de interconversión para las díadas Porfirina-espaciador- C_{60}

Para determinar bajo qué circunstancias cuál de estos procesos competitivos es predominante, los primeros estudios en este área se realizaron sobre las estructuras recogidas en la Figura 23.^{34,62}

En la estructura modelo **18**³⁴ se produce una eficiente transferencia energética singlete-singlete desde la porfirina al C_{60} , seguida de una transferencia electrónica ($2 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$) que proporciona el estado de cargas separadas tanto en tolueno como en benzonitrilo. En la díada **19**^{62a-c} la transferencia electrónica fotoinducida es el proceso fundamental en benceno y THF, y para **20**^{62d,e} las propiedades fotofísicas son intermedias. Estas diferencias parecen indicar que la transferencia electrónica es exclusiva cuando el acoplamiento electrónico es débil, mientras que cuando este acoplamiento es de gran magnitud, la transferencia energética domina los caminos de conversión.

62. (a) H. Imahori, Y. Sakata, *Chem. Lett.*, **1996**, 199; (b) T. Drovetskaya, Ch. A. Reed, P. Boyd, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 7971; (c) D. Kuciauskas, S. Lin, G. R. Seely, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, T. Drovetskaya, Ch. A. Reed, P. Boyd, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 15926; (d) H. Imahori, K. Hagiwara, T. Akiyama, S. Taniguchi, T. Okada, *Chem. Lett.*, **1995**, 265; (e) H. Imahori, K. Hagiwara, M. Aoki, T. Akiyama, S. Taniguchi, T. Okada, M. Shirakawa, Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 11771.

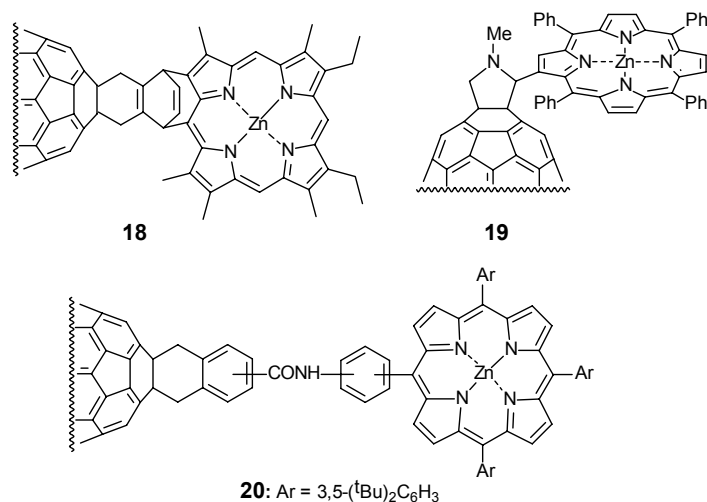


Figura 23. Díadas C_{60} -porfirina 18-20.

Una gran variedad de espaciadores tales como acetilenos,⁶³ esteroides,⁶⁴ espaciadores hidrocarbonados rígidos⁶⁵ o puente amido⁶⁶ entre otros, han sido empleados recientemente en la preparación de organofullerenos C_{60} -porfirina. En particular, las díadas **21a,b**, **22** y la primera díada azafullereno-porfirina **23** (Figura 24), se han diseñado con una estructura flexible, en la que las interacciones intramoleculares aumentan como consecuencia de la complejación con cationes metálicos.⁶⁷ Puede apreciarse la presencia de interacciones electrónicas en el estado fundamental mediante el análisis de los espectros electrónicos. Así, para las díadas **21a,b**, **22** y sus derivados metalados, se observan desplazamientos batocrómicos de 6-10 nm con respecto al sistema de porfirina libre de C_{60} . En el caso de la díada **23** este desplazamiento es tan solo de 2-4 nm.

63. K. Yamada, H. Imahori, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Sakata, *Chem. Lett.*, **1999**, 895.

64. R. Fang II, D. I. Schuster, S. R. Wilson, *Org. Lett.*, **1999**, 1, 729.

65. M. G. Ranasinghe, A. M. Oliver, D. F. Rothenfluh, A. Salek, M. N. Paddon-Row, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 4797.

66. K. Tamaki, H. Imahori, Y. Nishimura, I. Yamazaki, A. Shimomura, T. Okada, Y. Sakata, *Chem. Lett.*, **1999**, 227.

67. P. S. Baran, R. R. Monaco, A. U. Khan, D. I. Schuster, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 8363.

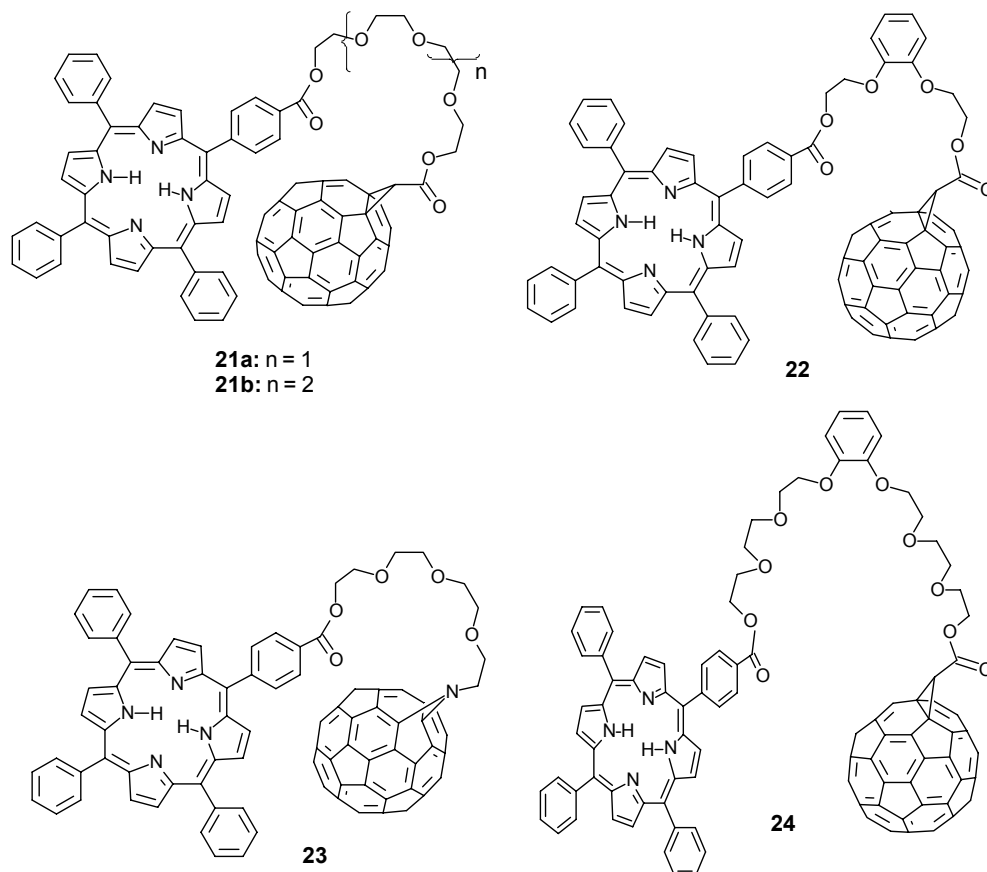


Figura 24. Díadas C_{60} -porfirina con espaciadores flexibles para su complejación con cationes metálicos.

En el espectro de fluorescencia de estas díadas, se observa una eficiente desactivación del estado excitado singlete de la porfirina. La eficiencia cuántica (ϕ_{Δ}) para la formación de 1O_2 fue medida para la díada **21a** (utilizando un detector ultrasensible de IR cercano) siendo el valor obtenido de 0,10 a 0,20 %. En contraste con estas díadas (**21-23**), la díada **24**⁶⁸ no sufre reorganización conformacional alguna en presencia de diferentes cationes. Este hecho sugiere que la mayor flexibilidad conformacional del espaciador poliéter, comparado con los espaciadores en las díadas **21-23**, inhibe la complejación con cationes metálicos. El rendimiento cuántico para la formación de 1O_2 ($\phi_{\Delta} = 0,40 \pm 0,04$) es el de mayor valor observado hasta la fecha para una díada C_{60} -porfirina.

68. I. G. Safonov, P. S. Baran, D. I. Schuster, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 8133.

En la preparación de arquitecturas moleculares bien definidas, la aproximación más reciente en el diseño de díadas consiste en un agrupamiento paralelo de los dos sistemas π -constituyentes. En este sentido, se han sintetizado prácticamente de modo simultáneo los derivados **25-27** recogidos en la Figura 25.

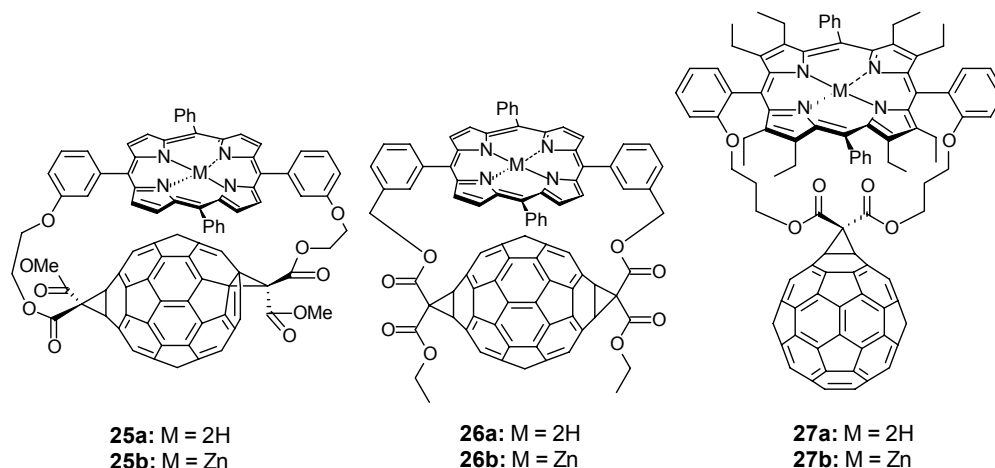


Figura 25. Díadas C_{60} -porfirina con disposición paralela entre las unidades electroactivas.

Hirsch y *col.*⁶⁹ han preparado las díadas de tipo ciclofano **25** en las que la regioquímica en la bisadición es de tipo *trans-2*. En el estado fundamental, se observan interacciones por el desplazamiento que experimentan las absorciones características de la porfirina en su espectro electrónico. La vida del par radicalico de cargas separadas presenta en los estudios fotofísicos un curioso comportamiento: ésta es de 385 ps en THF, 122 ps en CH_2Cl_2 y 38 ps en benzonitrilo. Claramente se observa cómo la recombinación de cargas desde el estado $C_{60}^{\bullet-}-P^{\bullet+}$ al estado fundamental se da en la región invertida de Marcus. El grupo de Diederich y *col.*⁷⁰ ha sintetizado las díadas **26**, análogas a las **25**, pero con una disposición relativa de los grupos malonato *trans-1*. En estas díadas, no se observa una interacción electrónica apreciable en el estado fundamental, pero sus propiedades fotofísicas han sido estudiadas: en tolueno, se observa la formación de un estado de cargas separadas que se desactiva mediante emisión en la región infrarroja del espectro ($\lambda_{max} = 890$ y 800 nm a 298 y 77 K respectivamente); en el

69. (a) E. Dietel, A. Hirsch, E. Eichhorn, A. Rieker, S. Hackbarth, B. Röder, *Chem. Commun.*, **1998**, 1981; (b) D. M. Guldi, Ch. Luo, M. Prato, E. Dietel, A. Hirsch, *Chem. Commun.*, **2000**, 373.

70. (a) J.-P. Bourgeois, F. Diederich, J.-F. Nierengarten, *Helv. Chem. Acta*, **1998**, 81, 1835; (b) N. Armaroli, G. Marconi, L. Echegoyen, J.-P. Bourgeois, F. Diederich, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 1629.

caso de disolventes más polares, se llega a detectar este estado de TC, pero no es luminiscente y su tiempo de vida es muy inferior al registrado en tolueno.

La díada con “forma de paracaídas” **27**, preparada por Schuster y *col.*,⁷¹ presenta un comportamiento fotodinámico diferente según la polaridad del disolvente. En tolueno, la desactivación del estado con separación de cargas pasa por la formación de $^3C_{60}$ y, en disolventes polares, el par radicalico regenera directamente el estado fundamental. La topología tan característica del sistema hace que el diálogo intercromofórico sea a través del espacio y, en analogía con las díadas **25**, el proceso de recombinación de cargas se sitúa en la región invertida de Marcus (para **27a** $\tau = 3,5$ ns en tolueno y $\tau = 0,155$ ns en benzonitrilo).

También se han sintetizado algunos dímeros de C_{60} conectados a través de porfirinas. El compuesto **28** (Figura 26) se obtiene como una mezcla de confórmeros en equilibrio, visibles mediante experimentos de RMN a temperatura variable, y representa el primer ejemplo de una bis(*meta*fenil)porfirina sustituida, para la cual la barrera energética a temperatura ambiente es lo suficientemente elevada como para distinguir los isómeros *cis* y *trans*.⁷² En el caso de dímeros formados a partir de fulleropirrolidinas,^{31k} la presencia de carbonos asimétricos en los anillos de pirrolidina conduce a la formación de los isómeros *meso* y *racémico*.⁷³

Para estas díadas se observa una gran desactivación de la emisión fluorescente de la porfirina, aunque mediante medidas electroquímicas no se observen interacciones en el estado fundamental.^{72,73}

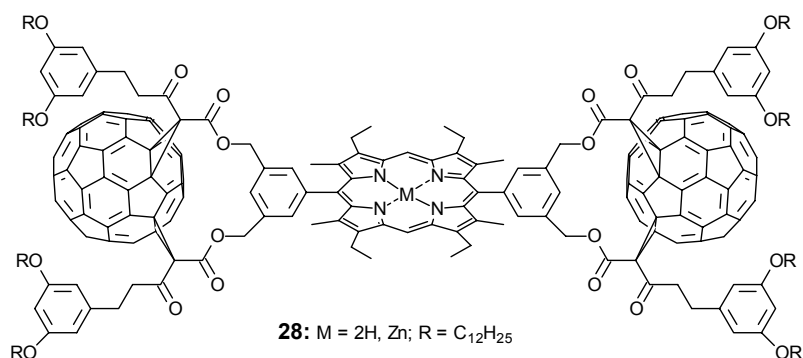


Figura 26. Dímero de C_{60} -porfirina.

71. (a) P. Cheng, S. R. Wilson, D. I. Schuster, *Chem. Commun.*, **1999**, 89; (b) D. I. Schuster, P. Cheng, S. R. Wilson, V. Prokhorenko, M. Katterle, A. R. Holzwarth, S. E. Braslavsky, G. Klihm, R. M. Williams, Ch. Luo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 11599.
72. J.-F. Nierengarten, L. Oswald, J.-F. Nicoud, *Chem. Commun.*, **1998**, 1545.
73. S. Higashida, H. Imahori, T. Kaneda, Y. Sakata, *Chem. Lett.*, **1998**, 605.

La utilización de fullerenos en estructuras moleculares más elaboradas como tríadas, es el siguiente paso hacia la construcción de sistemas con una eficiente conversión de energía solar. Algunos grupos de investigación ya han iniciado el trabajo en este campo. La ventaja en estas tríadas es que el proceso de recombinación de carga compite con un segundo proceso de transferencia de carga intramolecular, dando estados de cargas separadas muy duraderos.

Sakata, Imahori y *col.*⁷⁴ sintetizaron la tríada C₆₀-Im-P **29** (Figura 27). La irradiación de **29** con un pulso láser de $\lambda = 590$ nm y en dioxano, produce el estado excitado singlete de la porfirina (¹P-Im-C₆₀), que mediante transferencia electrónica conduce al estado de cargas separadas P^{•+}-Im^{•-}-C₆₀ (caracterizado mediante estudios de espectroscopía de absorción transitoria). El paso final consiste en un desplazamiento de carga para dar lugar al nuevo estado de cargas separadas P^{•+}-Im-C₆₀^{•-} con un rendimiento cuántico del 0,46 %. La absorción correspondiente al catión radical centrado en la porfirina decae en 1,3 ns.

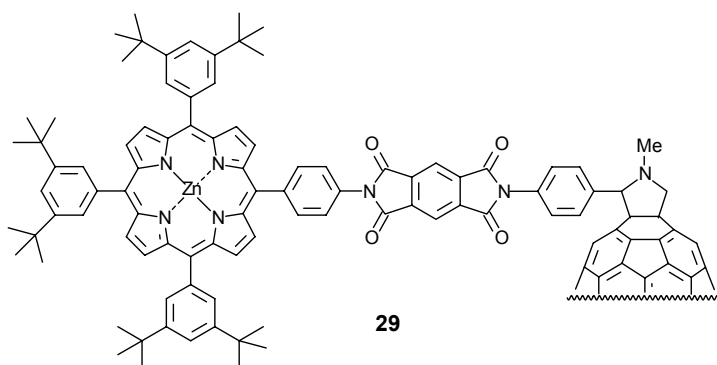


Figura 27. Tríada porfirina-piromellitimida-C₆₀.

Gust y *col.* han estudiado el comportamiento fotofísico de díadas caroteno-C₆₀⁷⁵ y también han sintetizado la tríada caroteno-porfirina-C₆₀ **30** (Figura 28).⁷⁶

74. H. Imahori, K. Yamada, M. Hasegawa, S. Taniguchi, T. Okada, Y. Sakata, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 2626.

75. H. Imahori, S. Cardoso, D. Tatman, S. Lin, L. Noss, G. Seely, L. Sereno, J. Chessa de Silber, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, *Photochem. Photobiol.*, **1995**, 62, 1009.

76. P. S. Liddell, K. Kuciauskas, L. P. Sumida, B. Nash, D. Nguyen, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 1400.

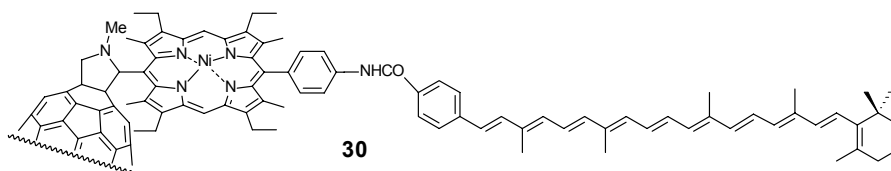


Figura 28. C_{60} -porfirina(P)-caroteno(C)

Este sistema experimenta TCF no sólo en disolución a temperatura ambiente, sino, también, en un cristal a 77 K para dar lugar al estado $C-P^{\bullet+}-C_{60}^{\bullet-}$. Este estado de cargas separadas, de vida larga, se desactiva por recombinación del par radical, para dar el estado triplete del carotenoide, en lugar del estado fundamental.

La generación de un estado de vida larga mediante transferencia de carga fotoinducida, el comportamiento de TC a baja temperatura y la formación de un estado triplete por recombinación de cargas, son fenómenos previamente observados en centros de reacción fotosintéticos.⁷⁶

El análisis de la tríada C-P- C_{60} llevado a cabo con posterioridad mediante espectroscopia EPR,⁷⁷ permitió confirmar el diagrama de energías propuesto. Asimismo, en presencia de un campo magnético,⁷⁸ la vida del estado con separación de cargas para esta tríada se incrementa en un 50 %, efecto que puede ser utilizado para la preparación de dispositivos optoelectrónicos de control magnético (ANDgate).

Otro tipo de tríada es la que se muestra en la Figura 29, formada por una diporfirina unida al C_{60} . En este caso, se produce una transferencia energética fotoinducida desde el estado excitado singlete de la porfirina complejada con Zn a la porfirina libre, y posteriormente, el estado con separación de cargas se genera mediante un proceso de transferencia electrónica desde el estado excitado singlete de esta porfirina libre al C_{60} .⁷⁹

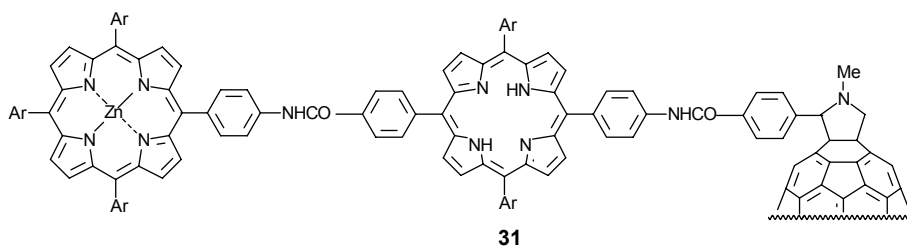


Figura 29. Tríada $P(Zn)-P-C_{60}$

77. D. Carbonera, M. D. Valentín, C. Corvaja, G. Agostini, G. Giacometti, P. A. Liddell, D. Kuciauskas, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 4398.

78. D. Kuciauskas, P. A. Liddell, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 10880.

79. K. Tamaki, H. Imahori, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Sakata, *Chem. Commun.*, **1999**, 625.

La conversión eficiente de luz en fotocorriente o en productos químicos, a través de un estado de cargas separadas es complicada, debido a la dificultad de disponer los sistemas D-A modelo unidireccionalmente en membranas artificiales. La técnica de monocapas autoensambladas (SAMs) constituye una alternativa muy prometedora en el diseño de estructuras ordenadas. De este modo, la tríada **32** se ha utilizado para la preparación de SAMs sobre un electrodo de oro.⁸⁰

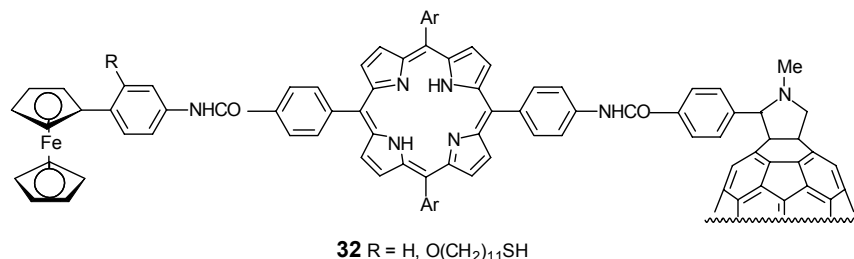


Figura 30. Tríada Ferroceno(Fc)-porfirina(P)-C₆₀.

El rendimiento cuántico de la célula constituida por esta tríada es del 25 %, valor mucho mayor al de la mayoría de los sistemas preparados con anterioridad.⁸¹ Por otro lado, los estudios fotofísicos dan un tiempo de vida del estado con separación de cargas para **32** de 1,5 μ s en benzonitrilo, quedando patente la mejora que supone el empleo de este tipo de sistemas con un gradiente redox.⁸²

1.2.1.3.- Otros tipos de sistemas electroactivos derivados de C₆₀.

Arquitecturas moleculares más complejas tales como tétradas, péntadas e incluso dendrímeros, han comenzado recientemente su desarrollo, y sus propiedades fotofísicas resultan muy prometedoras. A modo de ejemplo, se ha propuesto que las porfirinas dendriméricas podrían actuar como sistemas modelo tales como proteínas hemo (citocromo c o hemoglobina).⁸³

80. (a) H. Imahori, H. Yamada, S. Ozawa, K. Ushida, Y. Sakata, *Chem. Commun.*, **1999**, 1165; (b) H. Imahori, H. Yamada, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Sakata, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 2099.
81. G. Steinberg-Yfrach, J.-L. Rigoud, E. N. Duranti, A. L. Moore, D. Gust, T. A. Moore, *Nature*, **1998**, 392, 479.
82. M. Fujitsuka, O. Ito, H. Imahori, K. Yamada, H. Yamada, Y. Sakata, *Chem. Lett.*, **1999**, 721.
83. (a) J.-F. Nierengarten, C. Schall, J.-F. Nicoud, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37, 1934; (b) X. Camps, E. Dietel, A. Hirsch, S. Pyo, L. Echegoyen, S. Hackbarth, B. Röder, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 2362.

La transferencia electrónica fotoinducida que se da desde polímeros conductores derivados de polifenilvinileno (PPV) o politiofeno al C_{60} , ha sido empleada para la fabricación de células fotovoltaicas poliméricas con elevada eficiencia.⁸⁴ Estos sistemas [60]fullereno-polímero representan una de las aplicaciones más relevantes y realistas de los fullerenos. En ellos, mientras que el proceso de separación de cargas ocurre en la escala de tiempos del subpicosegundo, la recombinación electrónica es muy lenta ($>\mu s$).

Para ayudar a clarificar si las velocidades de transferencia electrónica observadas son características del tipo de estructuras implicadas, se han sintetizado una serie de díadas y tríadas constituidas por oligómeros conjugados unidos al C_{60} . Estos conservan las cualidades fundamentales de los polímeros, pero son más fáciles de procesar. En la Figura 31, se recogen algunos de los ejemplos de publicación más reciente.

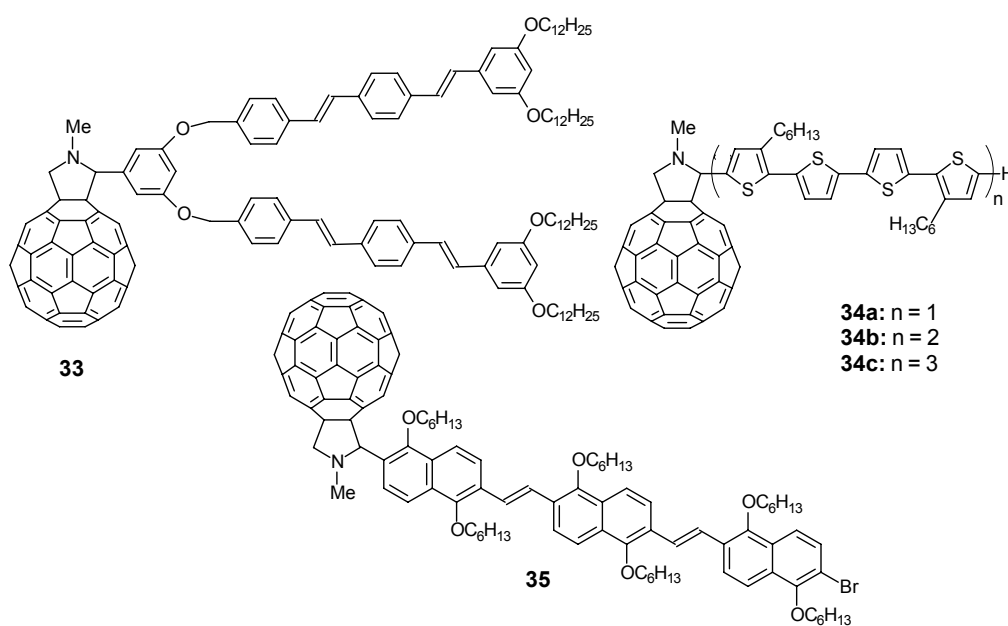


Figura 31. Estructura de los compuestos oligómero conjugado- C_{60} **33-35**.

Para la estructura **33**, es posible llevar a cabo experimentos de excitación selectiva; de hecho, a $\lambda > 530$ nm la irradiación es dirigida hacia el fragmento de C_{60} , mientras que a $\lambda = 360$ nm, la radiación incidente es absorbida por el

84. G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science*, **1995**, 270, 1789.

oligofenilenvinileno (OPV).⁸⁵ Se comprueba cómo las propiedades del C₆₀ en estado excitado no se afectan por la presencia del OPV, a diferencia de la fluorescencia del oligómero, que sí se ve desactivada. Estas observaciones, junto con un rendimiento cuántico de la fluorescencia análogo al de una fulleropirrolidina sin sustituir, indican que la excitación del OPV genera, mediante un proceso de transferencia energética, ¹C₆₀, que a través de cruce intersistémico produce ³C₆₀. La transferencia electrónica fotoinducida no es competitiva en este caso, y el predominio de un proceso u otro viene determinado por la distancia de separación entre ambos cromóforos. Esta observación se puede comprobar para las series de oligotiofenos⁸⁶ **34a-c**, en donde las constantes de velocidad para el proceso de transferencia de energía varían en el siguiente orden: **34a**, $k > 10^{12} \text{ s}^{-1}$; **34b**, $k \approx 10^{12} \text{ s}^{-1}$; **34c**, $k = 2 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$.^{86a}

La molécula **35** forma parte de la contribución de nuestro grupo de investigación a este campo.⁸⁷ Para ella, se ha cuantificado la participación de la transferencia electrónica en función del rendimiento cuántico de fullereno triplete, alrededor de un 57-63 %. La presencia de disolventes polares disminuye la energía del par radicalico de cargas separadas, aumentando por tanto la eficiencia en el canal de transferencia electrónica.

Este tipo de oligómeros parece disponer de cualidades idóneas para la preparación de sistemas multicomponente artificiales, ya que se podría modular su capacidad para que se produjera un proceso de transferencia de energía al C₆₀ en la posible estructura, seguido de una separación de cargas debida a la presencia de otro tipo de dadores.

Diferentes sistemas supramoleculares tales como rotaxanos,⁸⁸ catenanos,⁸⁹ calixarenos⁹⁰ o ciclofanos⁹¹ han sido investigados en la búsqueda de nuevas

-
- 85. (a) J.-F. Nierengarten, J.-F. Eckert, J.-F. Nicoud, L. Ouali, V. Krasnikov, G. Hadziioannou, *Chem. Commun.*, **1999**, 617; (b) N. Armaroli, F. Barigelletti, P. Ceroni, J.-F. Eckert, J.-F. Nicoud, J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.*, **2000**, 599; (c) J.-F. Eckert, J.-F. Nicoud, J.-F. Nierengarten, S.-G. Liu, L. Echegoyen, F. Barigelletti, N. Armaroli, L. Ouali, V. Krasnikov, G. Hadziioannou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 7647.
 - 86. (a) T. Yamashiro, Y. Aso, T. Otsubo, H. Tang, Y. Harima, K. Yamashita, *Chem. Lett.*, **1999**, 443; (b) P. A. van Hal, J. Knop, B. M. Langeveld-Voss, S. C. Meskers, J. C. Hummelen, R. A. Janssen, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 5974.
 - 87. (a) J. L. Segura, N. Martín, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 3239; (b) J. L. Segura, R. Gómez, N. Martín, Ch. Luo, D. M. Guldi, *Chem. Commun.*, **2000**, 701.
 - 88. (a) F. Diederich, C. Dietrich-Buchecker, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 781; (b) N. Armaroli, F. Diederich, C. Dietrich-Buchecker, L. Flamigni, G. Marconi, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 406; (c) F. Diederich, L. Echegoyen, M. Gómez-López, R. Kessinger, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, **1999**, 1577.
 - 89. P. R. Ashton, F. Diederich, M. Gómez-López, J.-F. Nierengarten, J. A. Preece, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 1448.
 - 90. J. Wang, C. D. Gutsche, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 6273.

interacciones electrónicas en estructuras basadas en C_{60} . Pero hasta la fecha, sólo han sido determinadas las propiedades fotofísicas de los rotaxanos **36**^{88b} y **37**^{88c} (Figura 32).

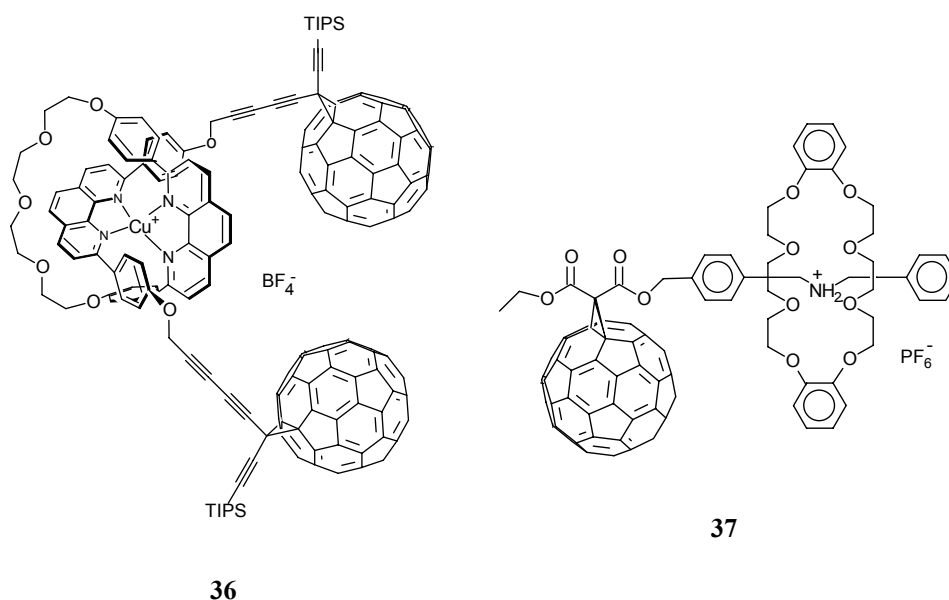


Figura 32. Díadas supramoleculares C_{60} -rotaxano.

El rotaxano **36** muestra en su estudio electroquímico una enorme influencia del [60]fullereno, produciéndose un desplazamiento anódico del potencial redox Cu^I/Cu^{II} (+0,865 V vs SCE en CH_2Cl_2) en comparación con otros complejos ($\Delta E \approx 0,2$ V). Sin embargo, las propiedades redox del C_{60} no se ven afectadas por la presencia del metal, apareciendo el primer potencial de reducción a -0,6 V. El estudio fotofísico, a su vez, muestra: la desactivación de la fluorescencia del C_{60} , la desactivación de la emisión de la banda de transferencia de carga metal-ligando, la disminución en el rendimiento y la vida del estado triplete del C_{60} y, por tanto, la menor capacidad de fotosensibilización de oxígeno singlete con respecto a sistemas modelo. No obstante, no se llegó a obtener una confirmación clara del estado de cargas separadas, ya que la recombinación de cargas es tan rápida que la vida del par radicalico es muy corta (< 1 ns).

91. T. Habicher, J.-F. Nierengarten, V. Gramlich, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 1916.

Los complejos de tris(2,2'-bipiridina)rutenio (II) son compuestos fotoactivos bien conocidos, capaces de dar transferencias energéticas en los estados excitados.⁹²

Una de las aplicaciones más recientes de este tipo de complejos, ha sido la formación del hexapéptido **38**,⁹³ en el que ambas unidades electroactivas están separadas mediante una gran distancia. Otros espaciadores como puentes etilenglicol flexibles en el caso de **39** o rígidos como el androstano en **40** ya habían sido descritos^{92a,d} (Figura 33).

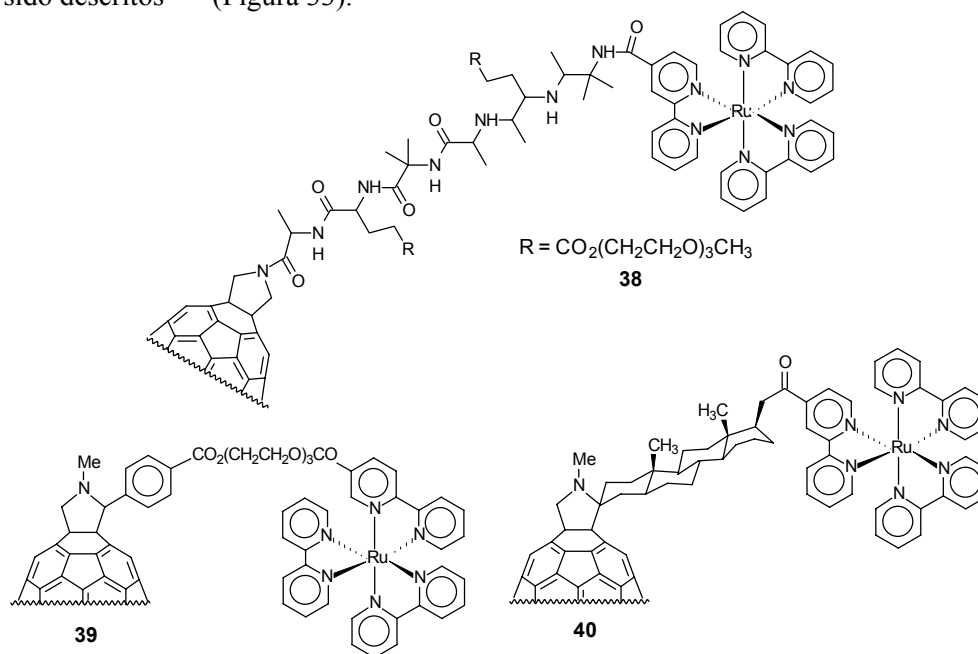


Figura 33. Estructuras C_{60} -espaciador- $[Ru(bpy)_3]^{2+}$.

En este tipo de estructuras, la interacción entre las unidades terminales viene determinada por la naturaleza química del espaciador. En el caso de **40**, la rigidez del espaciador da lugar a un mecanismo de transferencia electrónica a través de

92. (a) M. Maggini, A. Donó, G. Scorrano, M. Prato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 845; (b) D. Armpach, E. C. Constable, F. Diederich, C. E. Housecraft, J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.*, **1996**, 2009; (c) D. Armpach, E. C. Constable, F. Diederich, C. E. Housecraft, J.-F. Nierengarten, *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 723; (d) M. Maggini, D. M. Guldi, S. Mondini, G. Scorrano, F. Paolucci, P. Ceroni, S. Rofia, *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 1992; (e) Ch. Luo, D. M. Guldi, M. Maggini, E. Menna, S. Mondini, N. A. Kotov, M. Prato, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39, 3905.
93. A. Polese, S. Mondini, A. Bianco, C. Toniolo, G. Scorrano, D. M. Guldi, M. Maggini, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 3446.

enlaces, proporcionando pares radicalicos con una vida de 304 ns. Para el espaciador flexible polietilenglicol en la díada **39**, no se pudo determinar la vida del estado de cargas separadas. La estructura **38**, en el caso de disolventes no próticos, presenta un $\tau = 608$ ns para el par $D^{\bullet+}-A^{\bullet-}$, sin embargo, en presencia de disolventes próticos, experimenta cambios conformacionales debido a la formación de enlaces de hidrógeno, a pesar de ser la relación de las constantes de velocidad para los procesos de separación y recombinación de cargas de 200:1.

Además, la molécula **40** ha sido empleada con éxito en la preparación de monocapas autoensambladas utilizando atracciones electrostáticas entre fragmentos de diferente polaridad. Los resultados obtenidos son muy esperanzadores con respecto a sus aplicaciones prácticas, ya que estas asociaciones dipolares exhiben una eficiente generación de fotocorriente.^{92e}

Hasta ahora hemos considerado la mayoría de las variables que permiten modular la velocidad en procesos de transferencia electrónica como son: distancia de separación entre cromóforos, polaridad del disolvente o establecimiento de un gradiente de centros redox. Un enfoque más novedoso consiste en la utilización de arquitecturas supramoleculares con interacciones no covalentes, tales como fuerzas de Van der Waals, enlaces de hidrógeno, unión a través de sales o complejación con ligandos.

Mediante el uso de este tipo de interacciones, se ha sintetizado una díada de fullerenos con ligando piridina coordinada axialmente al metal de una tetrafenilporfirina.⁹⁴ La coordinación del disolvente produce la disociación del complejo, de tal forma que se da una separación indirecta del par radicalico, estando la velocidad de disociación de este estado regulada por la fortaleza del enlace coordinado, según los diferentes metales en el núcleo de la porfirina.^{17c} Existen, por tanto, dos caminos de reacción diferentes para la transferencia electrónica (TE) (Figura 34).

Un proceso *intramolecular* de TE se produce en el estado asociado C_{60} -porfirina. Alternativamente, la porfirina libre es excitada y da lugar a una TE *intermolecular* cuando el [60]fullereno está lo suficientemente próximo durante la difusión molecular. En disolventes como diclorometano, la vida del par radicalico, con estas contribuciones, es de 8,6 μ s, pero en benzonitrilo, llega a alcanzar más de 100 μ s (Figura 34).

94. (a) N. Armaroli, F. Diederich, L. Echegoyen, T. Habicher, L. Flamigni, G. Marconi, J.-F. Nierengarten, *New. J. Chem.*, **1999**, 77; (b) T. Da Ros, M. Prato, D. M. Guldi, E. Alessio, M. Ruzzi, L. Pasimeri, *Chem. Commun.*, **1999**, 635.

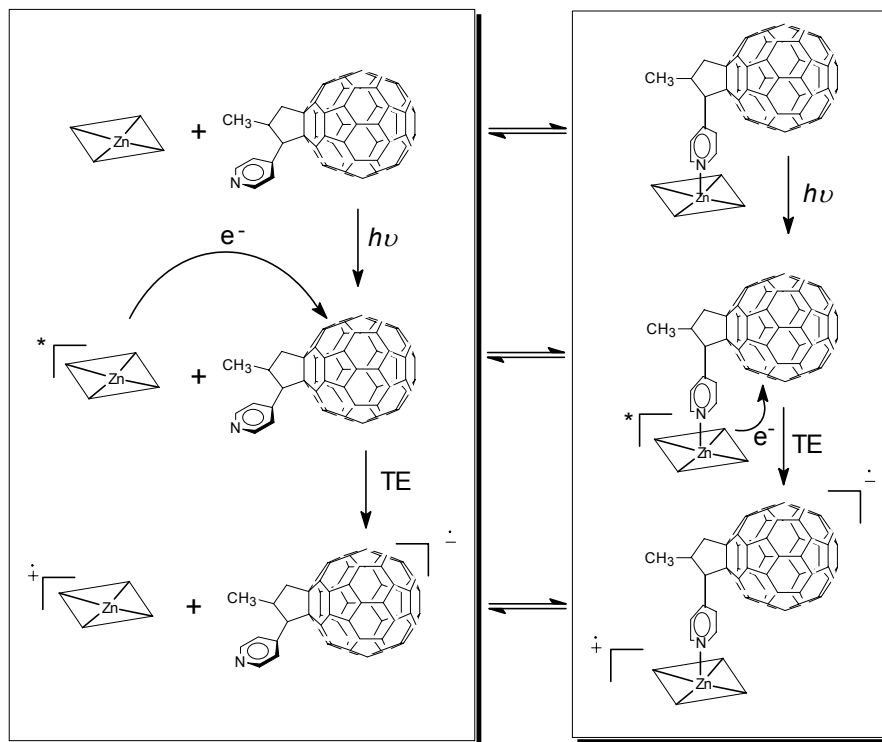


Figura 34. Mecanismos implicados en la transferencia electrónica de complejos covalentes coordinados C_{60} -porfirina.

Se han preparado incluso díadas de este tipo apiladas en sistemas multicomponente.⁹⁵ El reto ahora consiste en emplear medios todavía más polares, como soluciones acuosas, que impidan la complejación al centro metálico, estabilizando el estado de cargas separadas.

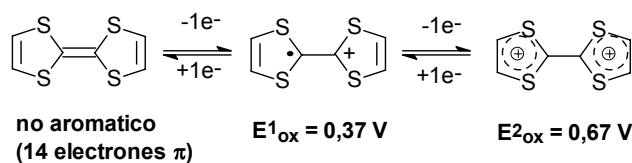
95 D. M. Guldi, Ch. Luo, T. Da Ros, M. Prato, E. Dietel, A. Hirsch, *Chem. Commun.*, **2000**, 375.

1.2.1.4.- Tetratíafulvaleno (TTF) y sus derivados π -extendidos para aplicaciones fotovoltaicas.

El tetratíafulvaleno (TTF) es una molécula dadora de electrones con un amplio rango de aplicaciones potenciales.⁹⁶ Desde su preparación por Wudl en 1970,⁹⁷ se ha desatado un inusitado interés en esta estructura para la preparación de materiales no convencionales que presenten propiedades eléctricas, ópticas o magnéticas.⁹⁸

La molécula de TTF presenta una serie de características excepcionales que se pueden resumir en los siguientes puntos:

- La oxidación del anillo de TTF al catión radical y dicatión se produce de manera secuencial y reversible, dentro de una ventana de potencial muy accesible ($E_1^{1/2} = +0,34$ V y $E_2^{1/2} = +0,78$ V, vs Ag/AgCl en acetonitrilo).
- El TTF en su estado neutro es una estructura no aromática con 14 electrones π ; las especies oxidadas, catión radical y dicatión, son muy estables debido al carácter aromático (6 electrones π) del catión 1,3-ditiofio resultante (Esquema 2).
- Los derivados de TTF tienen la capacidad de formar dímeros, apilamientos altamente ordenados o sistemas bidimensionales estabilizados a través de interacciones no enlazantes entre átomos de azufre y de tipo π -intermolecular.
- La molécula de TTF es estable frente a múltiples transformaciones sintéticas, aunque es importante evitar condiciones de alta acidez, así como la presencia de agentes fuertemente oxidantes.



Esquema 2

Hasta la fecha, la molécula de tetratíafulvaleno ha sido escasamente utilizada en la construcción de díadas D-A basadas en C_{60} . Hemos visto cómo una gran variedad de dadores han sido conectados al C_{60} en el diseño de diferentes sistemas

96. Véase: (a) J. L. Segura, N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, aceptado para su publicación; (b) Libro de resúmenes de la última "International Conference of Science and Technology of Synthetic Metals", ICSM Montpellier, Francia, Julio 1998.

97. F. Wudl, G. M. Smith, E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1970, 1453.

98. (a) M. R. Bryce, *Adv. Mater.*, 1999, 11, 11; (b) M. B. Nielsen, Ch. Lamholt, J. Becher, *Chem. Soc. Rev.*, 2000, 29, 153; (c) M. R. Bryce, *J. Mater. Chem.*, 2000, 10, 589.

miméticos de la fotosíntesis natural.¹⁷ Pero, es importante destacar que la mayoría de ellos presentan carácter aromático en el estado fundamental y éste se pierde, al menos parcialmente, al formar las especies catiónicas en el proceso de oxidación.

En contraste con gran parte de estas unidades dadoras, el TTF es una estructura no aromática que cuando forma el catión 1,3-ditiofio, mediante oxidación, presenta carácter aromático. Como pronto veremos, este es un importante concepto que permite incrementar la estabilidad del estado de cargas separadas.

Consideraremos, a continuación, algunos de los ejemplos recogidos en la bibliografía y seguidamente los prometedores resultados obtenidos en nuestro grupo de investigación dentro de esta línea de trabajo.

Prato y col.⁵² junto con nuestro grupo de investigación⁹⁹ fueron los primeros en preparar, simultáneamente, un aducto C₆₀-TTF en el que la unidad de TTF se encuentra conectada al fullereno mediante un anillo de pirrolidina **41a** (Figura 35).

En estado sólido, estos compuestos forman complejos de transferencia de carga con moléculas fuertemente aceptoras de electrones, tales como 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetraciano-*p*-quinodimetano (TCNQF₄), con estequiometría D:A 1:1 y con comportamiento semiconductor.⁹⁹

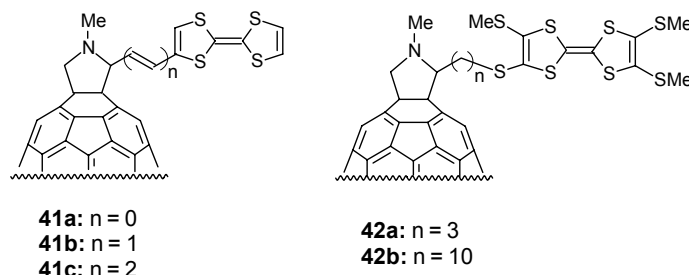


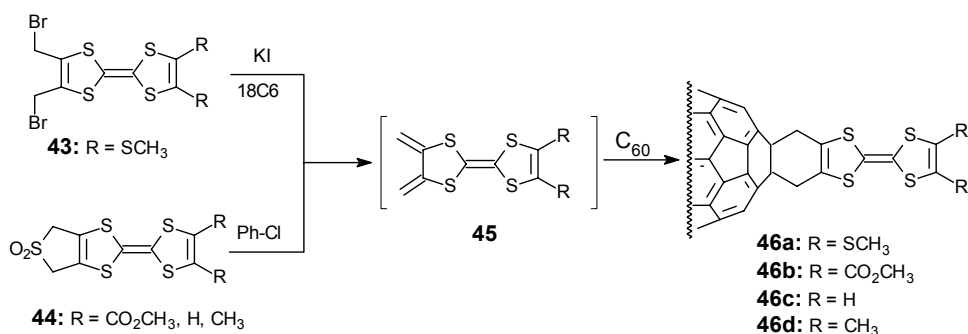
Figura 35. Díadas C₆₀-TTF obtenidas mediante cicloadición 1,3-dipolar.

En las díadas **42**, preparadas con posterioridad,¹⁰⁰ se detectó la formación de radicales catiónicos y aniónicos muy estables, mediante estudios de resonancia paramagnética electrónica (EPR) a 77 K. No obstante, una asignación inequívoca de estas especies al par radicalico D^{•+}-A^{•-} necesita ser corroborada por estudios adicionales.

99. (a) N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, R. Andreu, J. Garín, J. Orduna, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 5979; (b) N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, R. Andreu, J. Garín, J. Orduna, E. Ortí, P. M. Viruela, R. Viruela, *J. Phys. Chem. Solids*, **1997**, 58, 1713.

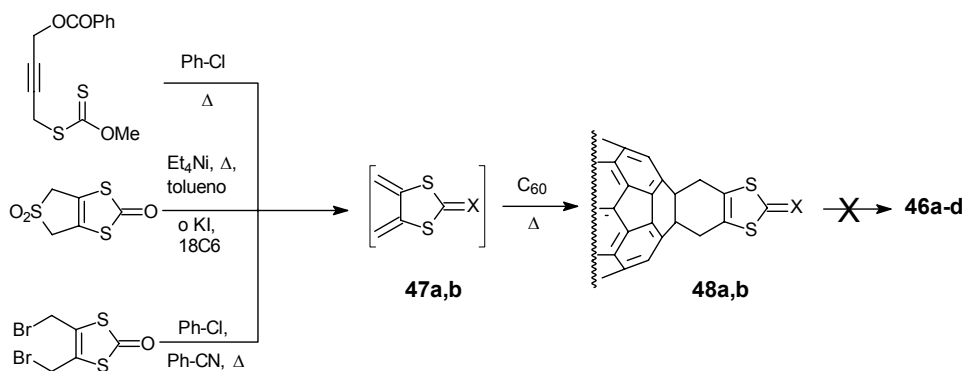
100. K. B. Simonsen, V. V. Kononov, T. A. Kononova, T. Kawai, M. P. Cava, L. D. Kispert, R. M. Metzger, J. Becher, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, **1999**, 657.

Las diadas C₆₀-TTF **46** han sido preparadas partiendo de 2,3-bis(bromometil)-6,7-bis(metilsulfanil)tetratíafulvaleno **43**¹⁰¹ o de la sulfona análoga **44**,¹⁰² que son capaces de generar el dieno intermedio **45**, el cual es atrapado *in situ* con C₆₀, como se indica en el Esquema 3.



Esquema 3

Otra ruta alternativa para la preparación de estas diadas **46a-d** había sido propuesta a partir de los 1,3-ditioles **47a,b** como se muestra en el Esquema 4. Sin embargo, las reacciones de acoplamiento con el dieno reactivo **48a,b** no condujeron a los cicloadductos deseados **46a-d**.¹⁰³



Esquema 4

101. (a) C. Boulle, J. M. Rabreau, P. Hudhomme, M. Cariou, M. Jubault, A. Gorgues, J. Orduna, J. Garín, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 3909; (b) P. Hudhomme, C. Boulle, J. M. Rabreau, M. Cariou, M. Jubault, A. Gorgues, *Synth. Metals*, **1998**, 94, 73; (c) D. Kreher, S. G. Liu, C. Boulle, M. Cariou, P. Hudhomme, A. Gorgues, M. Mas, C. Rovira, J. Veciana, *Synth. Metals*, **1999**, 103, 2368.
102. J. Llacay, J. Veciana, J. Vidal-Gancedo, J. L. Bourdelande, R. González-Moreno, C. Rovira, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 5201.
103. (a) J. Llacay, M. Mas, E. Molins, J. Veciana, D. Powell, C. Rovira, *Chem. Commun.*, **1997**, 659; (b) C. Boulle, M. Cariou, M. Bainville, A. Gorgues, P. Hudhomme, J. Orduna, J. Garín, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 81.

La sustitución en el anillo de TTF en las estructuras **46a-d** permite modular el *gap* HOMO-LUMO en estas diadas y controlar la interacción entre ambas unidades electroactivas en función de la fortaleza del dador. En los experimentos de fotólisis de destello a escala de nanosegundos, estos sistemas presentan una rápida desactivación del estado excitado triplete del [60]fullereno, generando especies de capa abierta con un estado de separación de cargas transitorio, que presenta un tiempo de vida de alrededor de 75 μs .¹⁰²

Los problemas de solubilidad que muchos de los derivados de [60]fullereno experimentan, se han intentado solventar con el empleo de grupos solubilizantes. En la Figura 36 se recogen ejemplos de estructuras que incorporan TTFs funcionalizados según este criterio, formando monómeros¹⁰⁴ o dímeros.¹⁰⁵

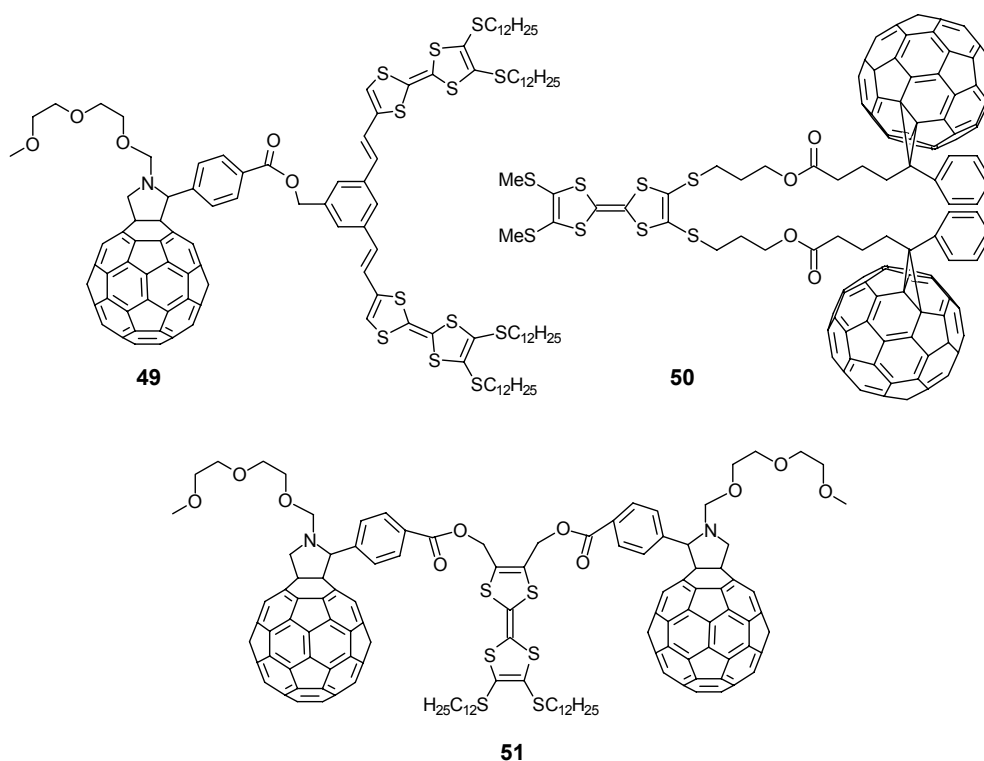


Figura 36. Díadas y tríadas C_{60} -TTF con grupos solubilizantes.

104. J. L. Segura, E. M. Priego, N. Martín, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 7737.

105. (a) J. L. Segura, E. M. Priego, N. Martín, Ch. Luo, D. M. Guldi, *Org. Lett.*, aceptado para su publicación; (b) S. Ravaine, P. Delhaés, P. Leriche, M. Sallé, *Synth. Metals*, **1997**, 87, 93.

En el estudio electroquímico de la molécula **49** sólo se observan dos ondas en la zona de oxidación que corresponden a la formación del bis(catión radical) y del tetracatión ($E^1_{ox} = 0,50$ V, $E^2_{ox} = 0,91$ V). En la zona de reducción los potenciales son análogos a los de otros organofullerenos.¹⁰⁶ Teniendo en cuenta estos datos y los de espectroscopía UV-vis, se puede decir que en el estado fundamental no hay interacción apreciable entre ambas unidades redox.

No obstante, los resultados fotofísicos muestran en el estado excitado una transferencia electrónica intramolecular desde el TTF al fullereno singlete, en el caso de la tríada C_{60} -TTF- C_{60} **51**. Esta TE proporciona la formación de un estado con separación de cargas muy estable (121 ns en DMF).

A continuación, vamos a considerar las variables que determinan esta estabilidad de TTFs en procesos fotofísicos.

1.2.1.4.1.- Ganancia de aromaticidad en tetratíafulvalenos.

Para moléculas cuyo estado fundamental es aromático, el proceso de monooxidación significa una pérdida de estabilización por resonancia conduciendo, por tanto, a un estado de mayor energía. La ganancia de aromatización asociada con la recombinación de carga acelera, lógicamente, este proceso.

Así, en nuestro grupo de investigación, hemos optado por la utilización de moléculas dadoras, en concreto el TTF, que en el proceso de oxidación ganen aromaticidad, estabilizándose de esta forma el estado con separación de cargas. El TTF y sus derivados son moléculas no aromáticas que por oxidación forman el catión 1,3-ditiole, el cual posee carácter fuertemente aromático (Esquema 2).

Por otro lado, la naturaleza y la longitud del espaciador que conecta las subunidades dadora y aceptora, ejerce una gran influencia en la velocidad y eficiencia de los procesos de transferencia de carga intramolecular. Teniendo estas consideraciones en cuenta, hemos preparado las nuevas díadas C_{60} -TTF **41b,c**¹⁰⁷ y **52**,¹⁰⁸ además de la díada previamente sintetizada **41a**.⁹⁹ En estos compuestos, la unidad de TTF se conecta a la subunidad de fulleropirrolidina a través de un único enlace σ (**41a**) o a través de uno (**41b**) o dos (**41c**) espaciadores vinílicos. En el caso de **52** se emplea una cadena alquílica flexible y una subunidad fuertemente aceptora de fullerotriazolina (Figura 37).

106. T. Suzuki, Y. Maruyama, T. Akasaka, W. Ando, K. Kobayashi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 1359.

107. N. Martín, L. Sánchez, M. A. Herranz, D. M. Guldi, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 4648.

108. D. M. Guldi, S. González, N. Martín, A. Antón, J. Garín, J. Orduna, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 1978.

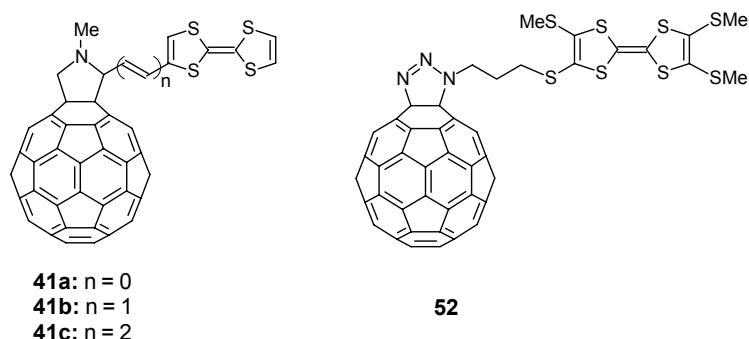


Figura 37. Díadas C_{60} -TTF **41a-c** y **52**.

Estudios de fotólisis en estado estacionario y espectroscopía de absorción con resolución temporal revelan que el estado excitado singlete del [60]fullereno, en estas díadas, está sujeto a un rápido proceso de transferencia electrónica (TE) *intramolecular* ($1,5 \times 10^9$ - $1,2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$) dando lugar a un par radical de cargas separadas, $(C_{60}^{\bullet-})-(TTF^{\bullet+})$, con reducido tiempo de vida. En contraste con lo observado para otras díadas del tipo fullereno-ferroceno o fullereno-anilina, en los sistemas **41a-c** y **52** se observa un proceso de recombinación de carga (RC) que evoluciona, principalmente, al estado excitado triplete del fullereno. El nivel de energía de este último ($\sim 1,50 \text{ eV}$), es suficiente para activar un segundo proceso de transferencia electrónica *intermolecular*, como se aprecia por la detección de las absorciones características de $TTF^{\bullet+}$ (440 nm) y $C_{60}^{\bullet-}$ (1020-1080 nm). (Figura 38).

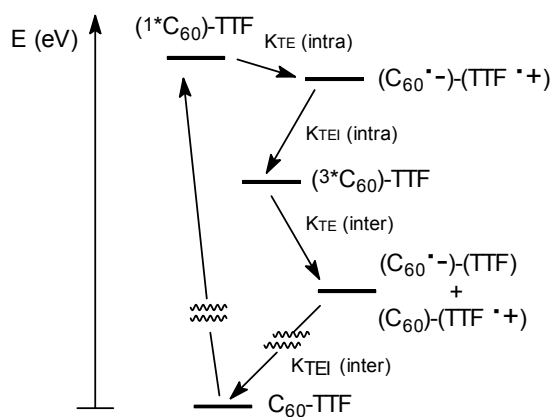


Figura 38. Comportamiento fotofísico para las díadas **41a-c** y **52** en disolución de tolueno (tomada de ref. 107).

Es importante destacar que la díada **52** presenta una mejor dinámica de TE que otras díadas de C_{60} [el gap HOMO-LUMO ($-5,12 \text{ eV}$) se reduce respecto a sistemas

referibles (-5,35 eV)], siendo las velocidades de TE similares a las encontradas en sistemas en los que la separación espacial entre dador y aceptor es menor. En general, en estas estructuras, los tiempos de vida para el estado de separación de cargas ($\tau \approx 2$ ns) son, aproximadamente, 4 veces mayores a los obtenidos para sistemas análogos que contienen dadores distintos al TTF.

1.2.1.4.2.- Ganancia de aromaticidad y planaridad en TTFs π -extendidos.

Desde el descubrimiento del TTF se han desarrollado un gran número de modificaciones en su estructura con el fin de encontrar nuevos sistemas dadores moleculares. Algunas de las modificaciones más importantes para la mejora de su capacidad dadora han sido la extensión de la conjugación¹⁰⁹ y la presencia de más de una unidad de TTF en la misma molécula.¹¹⁰ A diferencia del TTF y sus derivados, que forman especies catión radical estables, sus análogos π -extendidos forman especies dicatión estables que pueden utilizarse para la preparación de complejos de transferencia de carga (CTCs) con propiedades eléctricas y magnéticas.

De cara a las aplicaciones fotovoltaicas, además de la ganancia de aromaticidad del catión 1,3-ditiofio, la conjugación π en la forma oxidada de estos TTFs π -extendidos comprende a todo el esqueleto de antraceno, siendo la especie dicatiónica totalmente aromática.

Estas estructuras presentan en el estado fundamental una geometría muy distorsionada de la planaridad, adoptando “forma de mariposa” para evitar las interacciones, por impedimento estérico, de los átomos de azufre y los hidrógenos en posición *peri* del anillo aromático. Por el contrario, la forma dicatiónica de estos compuestos muestra una disposición totalmente plana del esqueleto central de antraceno, con los cationes 1,3-ditiof alineados ortogonalmente (Figura 39).

-
109. (a) Y. Yamashita, Y. Kobayashi, T. Miyashi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 1052; (b) M. R. Bryce, A. J. Moore, M. Hassan, G. J. Ashwell, A. T. Fraser, W. Clegg, M. B. Hursthouse, A. J. Karaulov, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1990**, 29, 1450; (c) N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, E. Ortí, P. M. Viruela, R. Viruela, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 1268; (d) “*Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*” N. Martín, E. Ortí, “*Quinonoid π -extended Tetrathiafulvalenes (TTFs)*”, H. S. Nalwa (Eds.), Academic Press, London, U.K., **2000**, Vol. 3, pag. 245.
110. (a) M. R. Bryce, W. Devenport, A. J. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 1761; (b) T. Otsubo, Y. Aso, K. Takimiya, *Adv. Mater.*, **1996**, 8, 203; (c) N. Martín, I. Pérez, L. Sánchez, C. Seoane, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 870; (d) J. Becher, J. Lau, P. Mork, “*Electronic Materials: The Oligomer Approach*”, K. Müllen y G. Wegner, (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, Vol. 2, pag. 198; (e) I. Pérez, S.-G. Liu, N. Martín, L. Echegoyen, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 3796.

El proceso de oxidación es reversible, pero la pérdida de aromaticidad y planaridad en la especie dicatiónica, exige ahora energías de activación muy elevadas.

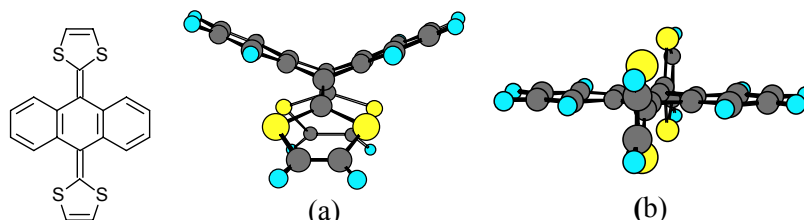


Figura 39. Conformaciones de mínima energía (nivel PM3) calculadas para el TTF π -extendido neutro (a) o para su forma dicatiónica (b).

Algunas de las díadas de tipo dador- σ -aceptor derivadas de C_{60} con TTFs π -extendidos, preparadas en nuestro grupo de investigación se recogen en la Figura 40.¹¹¹

El estudio fotofísico de estas díadas (**53a-f**, **54a,b**) confirma la formación inicial del fullereno singlete, que se transforma rápidamente en un par radicalico de cargas separadas.^{111b,c} Este proceso de TE está regulado por los siguientes factores: i) distancia de separación entre cromóforos; ii) potencial de oxidación del TTF π -extendido ($R = H$ vs $R = SMe$ vs $R = S(CH_2)_2S$; iii) potencial de reducción del fullereno; y iv) polaridad del disolvente.

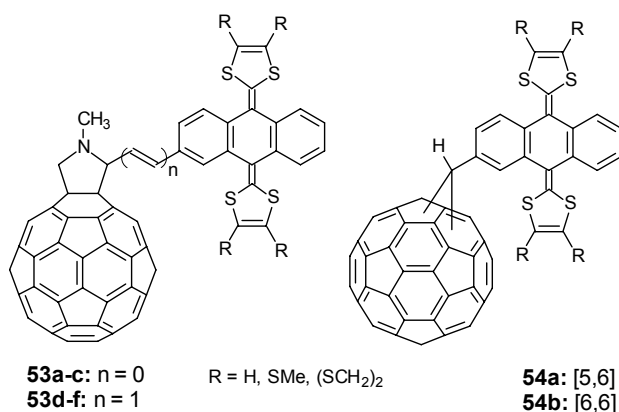


Figura 40. Díadas C_{60} -TTF π -extendido.

111. (a) N. Martín, I. Pérez, L. Sánchez, C. Seoane, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 5690; (b) M. A. Herranz, N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, D. M. Guldi, *J. Organometal. Chem.*, **2000**, 2, 599; (c) N. Martín, L. Sánchez, D. M. Guldi, *Chem. Commun.*, **2000**, 113.

La velocidad del proceso de TE varía desde $1,9 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ (con una distancia de 4,4 Å entre D y A) en benzonitrilo y $1,3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ (para una distancia D-A de 10,35 Å) en tolueno. Para confirmar la identidad de cada especie en el proceso de TE, se llevaron a cabo experimentos de radiólisis de pulso, en los que se generan los cationes radicales a 660 nm para R = H y 675 nm para R = SMe. En el caso de las díadas **54a,b** ambos fullerenos isómeros presentan distintas absorciones para el anión radical, a 1040 ([6,6]) y 1070 nm ([5,6]).

En todos los casos, el tiempo de vida del estado con separación de cargas es de unos 100 ns, observándose un incremento notable en la estabilidad de este estado respecto a sistemas de análoga capacidad dadora. Sin embargo, la molécula de TTF presenta una estabilización por aromatización de la que la mayoría de estos sistemas carece, y en el caso de TTFs π -extendidos no sólo es la aromatización, sino también la ganancia de planaridad la que va a contribuir a la elevada estabilización del par radicalico de cargas separadas, en las díadas y tríadas que constituyan. Estas son las dos características propias que exhiben estas moléculas y las que determinan la importante actividad fotofísica de las mismas.

Hemos encontrado, por tanto, un modo de controlar la transferencia electrónica en sistemas D-A modulando las energías de los procesos implicados (transferencia electrónica y recombinación de carga). A lo largo del Capítulo 1 de esta Memoria iremos considerando las diferentes aproximaciones realizadas bajo estas premisas.

1.2.2.- REACCIONES DE ADICIÓN AL C₆₀.

El [60]fullereno presenta una reactividad química análoga a la de una poliolefina deficiente en electrones, debido a la presencia de los treinta dobles enlaces de su estructura.

Las reacciones de adición al C₆₀ están muy favorecidas y son, generalmente, exotérmicas. Esto es debido a que los átomos de carbono sp^2 en el [60]fullereno están muy piramidalizados, con lo que la transformación en átomos de carbono sp^3 supone una reducción de la tensión existente en la estructura del C₆₀.

Dentro de las adiciones, las reacciones de cicloadición y las de adición nucleófila, constituyen una herramienta muy útil y versátil para la funcionalización del C₆₀, ya que permiten la introducción de, prácticamente, cualquier grupo funcional en la estructura del fullereno.

En las reacciones de cicloadición son siempre los dobles enlaces [6,6] del C₆₀ los que actúan como enos o filodienos. La enorme estabilidad encontrada en algunos cicloaductos, incluso a temperaturas superiores a 400 °C, hacen de éste un método excelente para la obtención de derivados como los desarrollados en el presente trabajo.

De igual modo, las adiciones nucleófilas, y en concreto la reacción de Bingel, se ha erigido como uno de los métodos más eficientes en la síntesis de organofullerenos. Es utilizando esta productiva reacción como se ha desarrollado la mayor parte de la química de poliadición y funcionalización selectiva al fullereno.

1.2.2.1.- Cicloadiciones [3+2].

Este tipo de cicloadiciones con 1,3-dipolos se han utilizado frecuentemente para funcionalizar el C₆₀. Así, por ejemplo, se han adicionado al [60]fullereno alquil- y aril-azidas,¹¹² óxidos de nitrilo,⁴⁰ iluros de nitrilo,¹¹³ iluros de pirazolidinio,¹¹⁴ nitronas,¹¹⁵ etc.

Dentro de estas reacciones, probablemente, las que han dado lugar a un mayor número de derivados sean la adición de iluros de azometino y la adición de diazocompuestos al [60]fullereno.

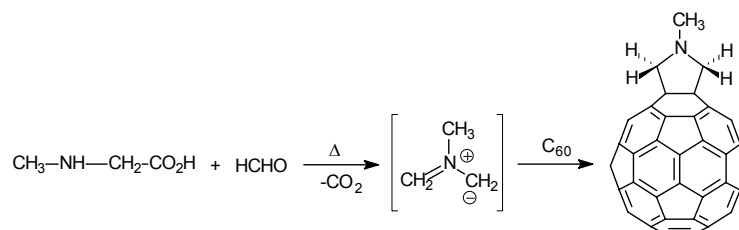
1.2.2.1.1.- Adición de iluros de azometino al C₆₀.

La reacción de cicloadición [3+2] entre iluros de azometino y C₆₀ conduce a la obtención de fulleropirrolidinas, derivados en los que un anillo de pirrolidina se encuentra fusionado a un enlace [6,6] del [60]fullereno.

La gran variedad de iluros de azometino sustituidos que pueden generarse a partir de productos de partida fácilmente accesibles, junto con la elevada reactividad de estas especies con olefinas pobres en electrones,¹¹⁶ permite la obtención de fulleropirrolidinas altamente funcionalizadas con relativa facilidad.

El procedimiento más versátil y ampliamente utilizado para generar iluros de azometino es el denominado “método de descarboxilación oxidativa”, que consiste en la generación *in situ* del 1,3-dipolo intermedio mediante descarboxilación de las sales de iminio resultantes de la condensación de aldehídos con aminoácidos (Esquema 5).^{31k,117}

112. (a) M. Prato, Q. Chan Li, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 1148; (b) T. Grösser, M. Prato, V. Lucchini, A. Hirsch, F. Wudl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *35*, 1343; (c) N. Jagerovic, J. Elguero, J. L. Aubagnac, *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 6733; (d) C. K.-F. Shen, K.-M. Chien, C.-G. Juo, G.-R. Her, T.-Y. Luh, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 9242; (e) G. Schick, A. Hirsch, H. Mauser, T. Clark, *Chem. Eur. J.*, **1996**, *2*, 935; (f) E. Cloutet, Y. Gnanou, J.-L. Fillaut, D. Astruc, *Chem. Commun.*, **1996**, 1565; (g) C. K.-F. Shen, H. Yu, C.-G. Juo, K.-M. Chien, G.-R. Her, T.-Y. Luh, *Chem. Eur. J.*, **1997**, *3*, 744; (h) J. Zhou, A. Rieker, T. Grösser, A. Skiebe, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1997**, 1.
113. A. A. Ovcharenko, V. A. Chertkov, A. V. Korchava, M. A. Yurovskaya, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 6933.
114. W. Duczec, H. J. Niclas, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 2457.
115. M. Ohno, A. Yashiro, S. Eguchi, *Synlett*, **1996**, 815.
116. (a) J. W. Lown, *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Wiley, New York, **1984**; (b) O. Tsuge, S. Kanemasa, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **1989**, *45*, 23.
117. M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 9798.



Esquema 5

Otros métodos empleados para la generación de iluros de azometino han sido aplicados con éxito en la preparación de fulleropirrolidinas sustituidas. Estos son, por ejemplo, la apertura térmica de aziridinas,^{117,118} la desililación de derivados de trimetilsililo vía térmica¹¹⁹ o mediante catálisis ácida¹²⁰ y la reacción con iminas.¹²¹

El tratamiento fotoquímico de aminoácidos cíclicos¹²² o de ésteres poliaminocarboxílicos,¹²³ también conduce a la formación de fulleropirrolidinas. Incluso, se ha empleado la técnica de microondas para aumentar los rendimientos de ésta práctica reacción.¹²⁴

Cuando se emplean aminoésteres y un aldehído (“ruta de tautomerización”), el éster permanece unido al anillo de pirrolidina, obteniéndose fulleroprolinas.¹²⁵ Estas fulleroprolinas son también accesibles por reacción del C₆₀ con iminas de ésteres de α-aminoácidos.¹²⁶

Valiéndose del método de descarboxilación oxidativa, Wilson y col.¹²⁷ han preparado una serie de fulleropirrolidinas funcionalizadas con el grupo amino libre (Esquema 6).

118. J. Averdung, J. Mattay, *Tetrahedron*, **1996**, 52, 5407.

119. M. Iyoda, F. Sultana, M. Komatsu, *Chem. Lett.*, **1995**, 1133.

120. X. Zhang, M. Willems, C. S. Foote, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34, 8187.

121. S.-H. Wu, W.-Q. Sun, D.-W. Zhang, L.-H. Shu, H.-M. Wu, J.-F. Xu, X.-F. Lao, *J. Chem. Soc., Perkin Trans I*, **1998**, 2733.

122. W. Zhang, Y. Su, L. Gan, J. Jiang, Ch. Huang, *Chem. Lett.*, **1997**, 1007.

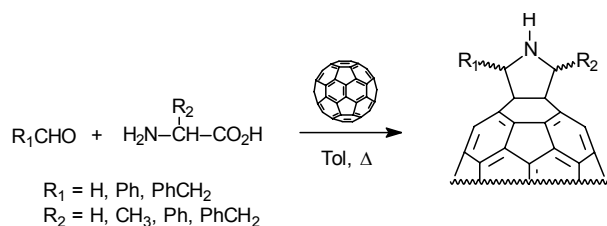
123. L. Gan, J. Jiang, W. Zhang, Y. Su, Y. Shi, Ch. Huang, J. Pan, M. Lü, Y. Wu, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 4240.

124. P. de la Cruz, A. de la Hoz, L. M. Font, F. Langa, M. C. Pérez-Rodríguez, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 6053.

125. M. Maggini, G. Scorrano, A. Bianco, C. Toniolo, R. P. Sijbesma, F. Wudl, M. Prato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 305.

126. L.-H. Shu, G.-W. Wang, S.-H. Wu, H.-M. Wu, X.-F. Lao, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 3871.

127. S. R. Wilson, Y. Wang, J. Cao, X. Tan, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 775.



Esquema 6

Estas fulleropirrolidinas 2,5-disustituidas se obtienen como mezcla de isómeros *cis/trans*. Los mismos autores,¹²⁸ han empleado derivados de isocianato, que es un excelente agente de resolución quirál, para la resolución enantiomérica de estas fulleropirrolidinas quirales. La configuración absoluta de los derivados *trans*-2,5-disustituidos es asignada mediante correlación con espectros de dicroísmo circular (DC).

Prato y *col.* han llevado a cabo la síntesis y el estudio de la actividad óptica (dicroísmo circular) de una serie de fulleroprolinas¹²⁹ y fulleropirrolidinas¹³⁰ quirales. Algunos ejemplos de estos compuestos se muestran en la Figura 41.

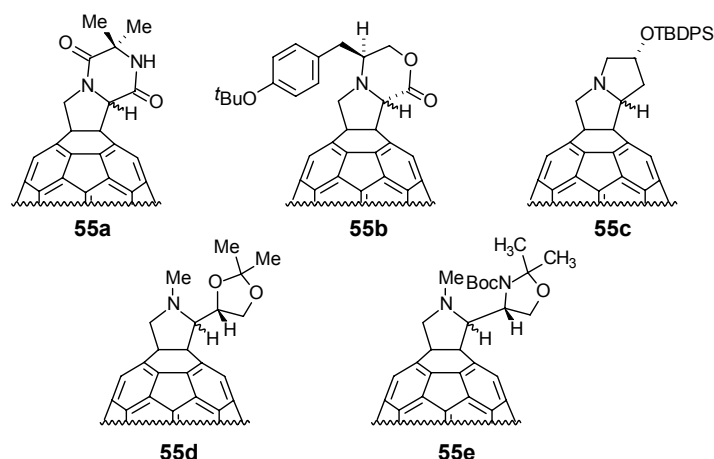


Figura 41. Fulleroprolinas (**55a,b**) y fulleropirrolidinas (**55c-e**) quirales.

Los espectros de dicroísmo circular de los compuestos **55a-e** presentan como rasgo más distintivo un máximo agudo, que se observa a 428 nm para las

128. X. Tan, D. I. Schuster, S. R. Wilson, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 4187.

129. A. Bianco, M. Maggini, G. Scorrano, C. Toniolo, G. Marconi, C. Villani, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 4072.

130. F. Novello, M. Prato, T. Da Tos, M. de Amici, A. Bianco, C. Toniolo, M. Maggini, *Chem. Commun.*, **1996**, 903.

fulleroprolinas (**55a,b**) y a 430 nm para las fulleropirrolidinas (**55c-e**). El signo del efecto Cotton en estos derivados permite determinar la configuración absoluta del C^α .

Recientemente, se han sintetizado aminoácidos ciclopropánicos basados en C_{60} en los cuales ambos grupos reactivos (amino y carboxilo) están protegidos (Figura 42).¹³¹

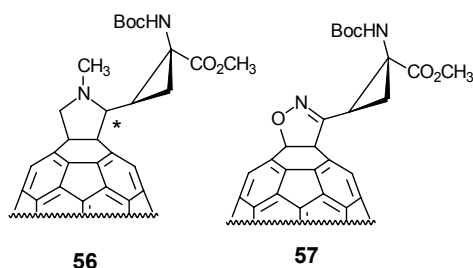
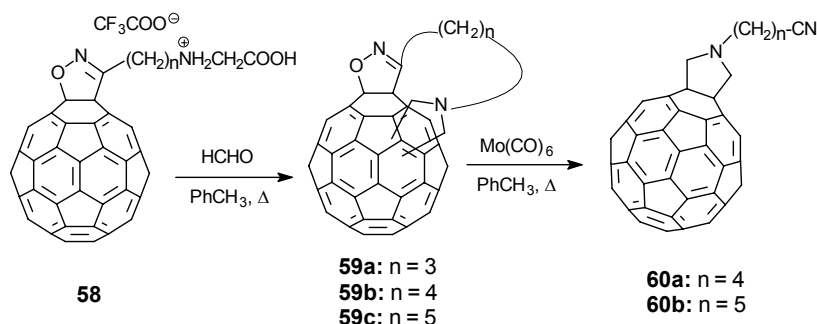


Figura 42. Aminoácidos ciclopropánicos basados en C_{60} .

En particular, el compuesto **57** retiene la configuración del aldehído de partida y es el primer isoxazolofullereno enantioméricamente puro descrito en la literatura $\{\alpha_D + 2,1 (c 0,14; CHCl_3)\}$. La desprotección del aminoácido puede realizarse en condiciones suaves, por lo que su incorporación en péptidos es muy accesible.

Las reacciones de adición múltiple al [60]fullereno en el caso de las fulleropirrolidinas son muy poco selectivas. Recientemente Prato y *col.*¹³² han utilizado un anclaje, mediante óxidos de nitrilo, que hace que la segunda adición al C_{60} sea mayoritariamente de tipo *cis*-1. Este anclaje puede ser posteriormente eliminado mediante agentes reductores como $Mo(CO)_6$ o DIBALH (Esquema 7).



Esquema 7

131. B. Illescas, J. Rifé, R. M. Ortuño, N. Martín, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 6246.

132. T. D. Ros, M. Prato, V. Lucchini, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 4289.

Utilizando el mismo procedimiento sintético, se han preparado una serie de fulleropirrolidinas con una unidad de nitróxido en su estructura (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil) (Figura 43).¹³³ Estos compuestos contienen una marca paramagnética útil para estudiar las propiedades electrónicas del [60]fullereno y sus aniones (fulleruros).

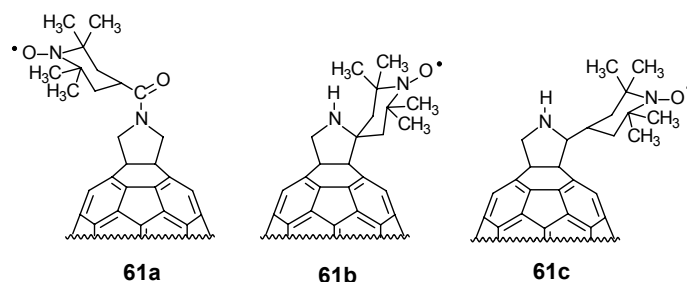


Figura 43. Fulleropirrolidinas con unidades de nitróxido en su estructura.

Los derivados **61a-c** pueden reducirse con metales alcalinos a los aniones birradicales correspondientes, en los que un electrón está localizado en el grupo nitróxido y el otro en el fullereno. El estudio de los espectros EPR de estas especies revela que el electrón en la unidad de C₆₀ se encuentra principalmente localizado en el plano ecuatorial.^{133b}

La adición de iluros de azometino al [60]fullereno se ha empleado también para obtener dímeros de C₆₀. Así, se han sintetizado los sistemas **62a,b** (Figura 44)¹³⁴ o el compuesto **10**, considerado anteriormente como sistema fotoactivo.⁴⁴

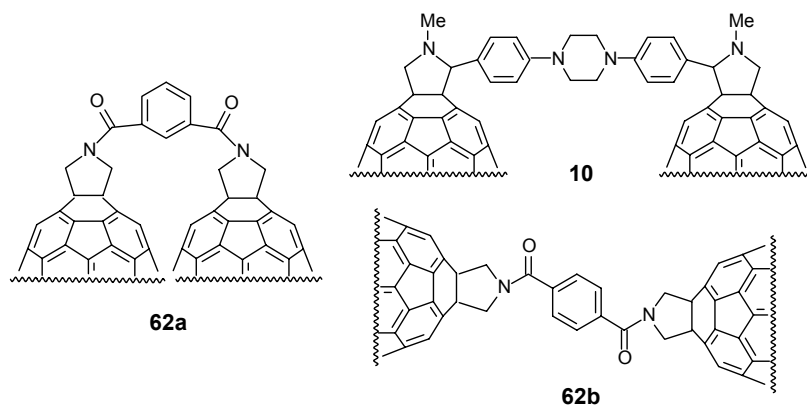


Figura 44. Fulleropirrolidinas diméricas.

133. (a) C. Corvaja, M. Maggini, M. Prato, G. Scorrano, M. Venzin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 8857; (b) F. Arena, F. Bullo, F. Conti, C. Corvaja, M. Maggini, M. Prato, G. Scorrano, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 789.
134. Y. Sun, T. Drovetskaya, R. D. Bolskar, R. Bau, P. D. W. Boyd, C. A. Reed, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 3642.

El estudio de los espectros de EPR de los derivados **62a,b** revela un efecto de acoplamiento interesante en el producto **62a**²⁻, en el que dos unidades de C₆₀¹⁻ se encuentran unidas por medio del puente 1,3-ftalamido. La proximidad de las dos unidades de C₆₀ da lugar a una interacción dipolo-dipolo entre los espines desapareados vecinos.

El diseño y síntesis de organofullerenos que presenten mejores potenciales de reducción que el [60]fullereno es un campo de investigación muy activo.¹⁷ No obstante, empleando la reacción de cicloadición de iluros de azometino son muy pocos los ejemplos de estructuras con estas características, sólo algunos dinitrofenilderivados¹³⁵ o las estructuras **63** y **64** preparadas recientemente en nuestro grupo de investigación, junto con otras de naturaleza quinónica (Figura 45).¹³⁶

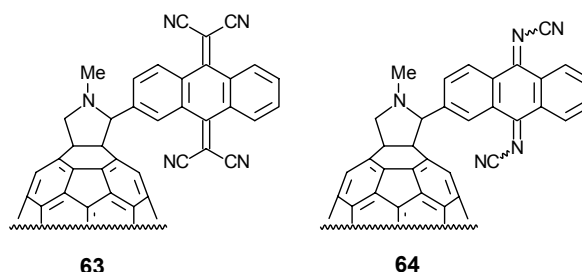


Figura 45. Díadas C₆₀-aceptor preparadas mediante cicloadición 1,3-dipolar.

Las medidas de los potenciales de reducción de estos compuestos demuestran que estas fulleropirrolidinas tienen una mejor capacidad aceptora que el C₆₀, así como una mejor capacidad aceptora que los derivados π -extendidos de TCNQ y DCNQI aislados, hecho que podría justificarse considerando la proximidad del fragmento de C₆₀.

La introducción de restos polares en el nitrógeno de la pirrolidina o en posiciones adyacentes, se ha empleado en la síntesis de moléculas útiles para la formación de monocapas. Se han utilizado, por ejemplo, grupos amido,¹³⁷ cadenas

-
135. (a) G. R. Deviprasad, M. S. Rahman, F. D'Souza, *Chem. Commun.*, **1999**, 849; (b) P. de la Cruz, A. de la Hoz, F. Langa, N. Martín, M. Carmen Pérez, L. Sánchez, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 3433.
136. (a) B. Illescas, N. Martín, C. Seoane, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 2015; (b) B. Illescas, N. Martín, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 5986.
137. (a) M. Maggini, A. Karlsson, L. Pasimeri, G. Scorrano, M. Prato, L. Vali, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 30, 2985; (b) M. Maggini, L. Pasimeri, M. Prato, G. Scorrano, L. Valli, *Langmuir*, **1994**, 10, 4164.

alquílicas¹³⁸ o cadenas hidrofílicas de trietilenglicol como anclaje a la fase acuosa¹³⁹ (Figura 46).

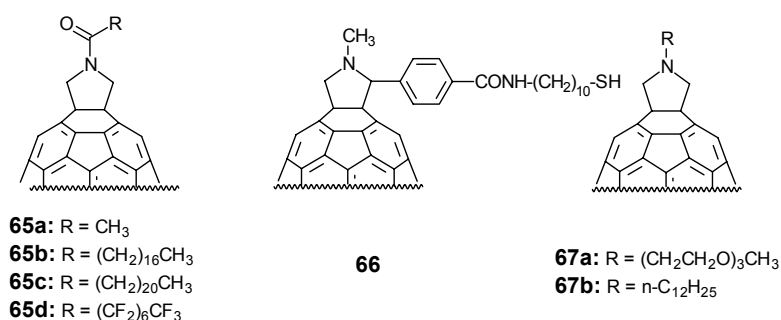


Figura 46. Fulleropirrolidinas útiles para la preparación de monocapas.

En concreto, el derivado anfifílico **67a** forma una monocapa estable en la interfase agua/aire con un área por molécula de 105 Å a presión cero (96 Å es el valor para C₆₀ puro). Con **66** se han preparado SAMs sobre un electrodo de oro, siendo el rendimiento cuántico de la célula aproximadamente de un 7,2 %. El caso de células de Langmuir-Blodgett (LB) con grupos alquílicos es muy similar (1,2-8,2 %).¹³⁹ En la serie de productos **65a-d** se comprueba cómo el grupo amido confiere propiedades anfifílicas, siendo el derivado **65a** el que presenta mejores cualidades. Además, las largas cadenas alquílicas provocan un efecto negativo en la formación de monocapas.^{137b}

Con el fin de obtener polímeros que contengan fullerenos en su estructura se han aplicado también las fulleropirrolidinas. La incorporación de derivados de C₆₀ en polímeros presenta ventajas respecto al empleo del propio C₆₀ ya que, debido a su mayor solubilidad en disolventes orgánicos, es posible obtener materiales más homogéneos. Así, por ejemplo, se ha llevado a cabo la polimerización radicalica de metilmetacrilato (MMA) en ausencia (PMMA) y en presencia (PMMA-**68**) de los derivados **68a,b**,¹⁴⁰ o la preparación de macromoléculas de C₆₀ con cadenas de poliestireno en posición bien definida¹⁴¹ (Figura 47).

138. Ch. Luo, C. Huang, L. Gan, D. Zhou, W. Xia, Q. Zhuang, Y. Zhao, Y. Huang, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 16685.

139. P. Wang, B. Cheng, R. M. Metzger, T. Da Ros, M. Prato, *J. Mater. Chem.*, **1997**, *7*, 2397.

140. G. Agostini, C. Corvaja, M. Maggini, L. Pasimeni, M. Prato, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 13416.

141. P. Zhou, G.-Q. Chen, C.-Z. Li, F.-S. Du, Z.-C. Li, F.-M. Li, *Chem. Commun.*, **2000**, 797.

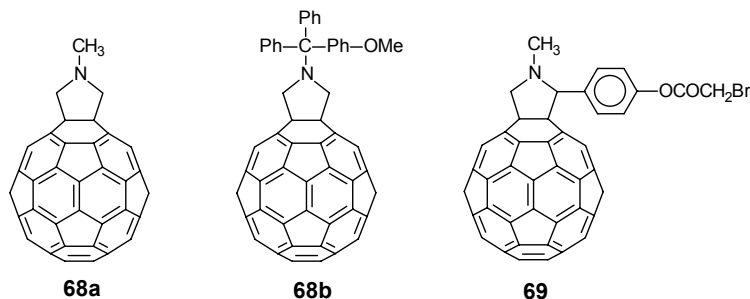


Figura 47. Fulleropirrolidinas incorporadas en polímeros.

Se observa que las muestras preparadas de distinta forma difieren notablemente. PMMA-**68** presenta entrecruzamiento de las cadenas de polímero, lo que conduce a un incremento de T_g de ~ 8 °C con respecto a la muestra de PMMA. Cuando se emplea C_{60} en lugar de **68a,b** durante el proceso de polimerización, no se observa entrecruzamiento debido, probablemente, a la menor solubilidad del C_{60} en MMA.

Una de las aplicaciones de las fulleropirrolidinas que parece más prometedora es su empleo en la fabricación de LEDs (diodos emisores de luz). Así, el primer LED preparado con estas estructuras, utiliza el aducto de C_{60} T_h -hexapirrolidina (THP) como material emisor y poli(9-vinilcarbazol) (PVK) y 2,5-bis-(4-naftil)-1,3,4-oxadiazol (BND) como materiales de transporte para formar la monocapa.¹⁴² La eficiencia de la célula es sólo de un 0,0013 %, pero ya se están ensayando algunas modificaciones para su optimización, y no hay que olvidar que estamos ante el primer ejemplo de un derivado de C_{60} electroluminiscente.

Las propiedades ópticas limitantes del [60]fullereno, comparables a las de otros materiales actualmente en uso, representan otra de sus características más notables.¹⁵ En este sentido, la incorporación de derivados de C_{60} en matrices de sílica *vía* un procesado sol-gel, ha permitido obtener películas transparentes de elevada homogeneidad. Este procesado requiere la preparación de organofullerenos solubles en disolventes polares. Con este objetivo, se han sintetizado los derivados representados en la Figura 48.¹⁴³

142. K. Hutchison, J. Gao, G. Schick, Y. Rubin, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 5611.

143. (a) M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, G. Brusatin, P. Innocenzi, M. Guglielmi, A. Renier, R. Signorini, M. Meneghetti, R. Bozio, *Adv. Mater.*, **1995**, 7, 404; (b) R. Signorini, M. Zerbetto, M. Meneghetti, R. Bozio, M. Maggini, C. De Faveri, M. Prato, G. Scorrano, *Chem. Commun.*, **1996**, 1891.

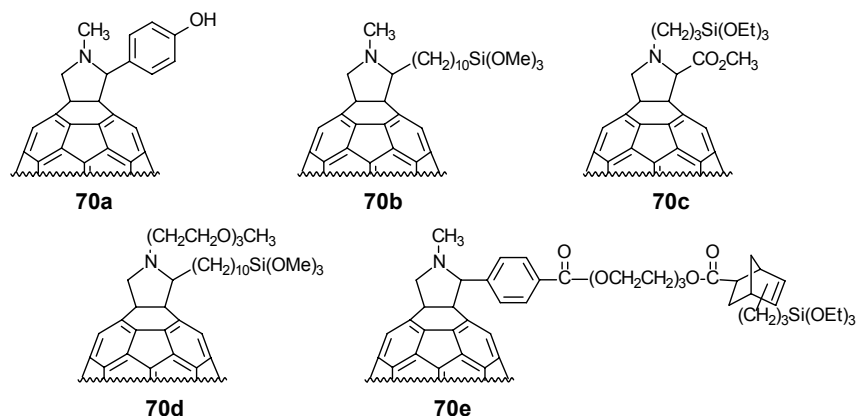


Figura 48. Ejemplos de fulleropirrolidinas solubles en disolventes polares.

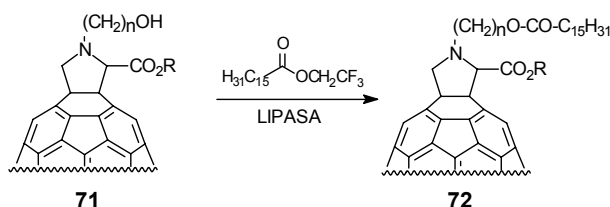
Las medidas realizadas sobre estos compuestos revelan un comportamiento óptico limitante que es máximo en la zona de las absorciones triplete-triplete a ~ 700 nm.¹⁴⁴ Adicionalmente, el compuesto **70c** ha sido empleado con éxito en la preparación de una fase estacionaria para HPLC,¹⁴⁵ que permite el anclaje de calixarenos, dextrinas o péptidos con cavidades hidrofóbicas complementarias al tamaño del fullereno.

Para su aplicación en el campo de la química médica,¹⁴ se han preparado una serie de fulleropirrolidinas solubles en agua¹⁴⁶ o modificadas con proteínas,¹⁴⁷ que exhiben una moderada solubilidad en mezclas agua/DMSO 9/1 ($> 3 \times 10^{-5}$ M). Además, su actividad biológica se ha comprobado frente a diferentes microorganismos.^{146a}

También se ha determinado la habilidad de algunas enzimas hidrolíticas para inducir modificaciones en una serie de fulleropirrolidinas, con el propósito de resolver mezclas racémicas y también de extraer información acerca de la naturaleza de las interacciones.¹⁴⁸ Resultados preliminares muestran que, entre las muchas enzimas empleadas, sólo dos son capaces de catalizar la acilación de

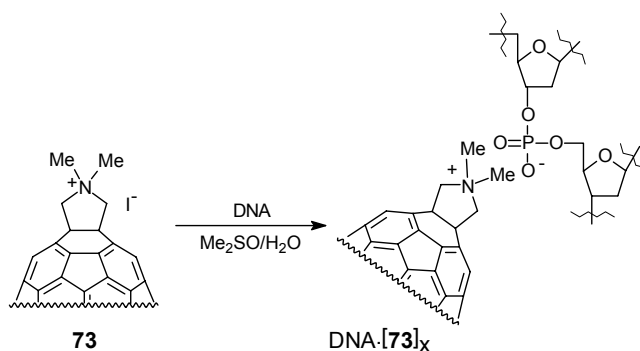
144. M. Maggini, C. De Faver, G. Scorrano, M. Prato, G. Brusatin, M. Guglielmi, M. Meneghetti, R. Signorini, R. Bozio, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 2501.
145. A. Bianco, F. Gasparrini, M. Maggini, D. Misiti, A. Polese, M. Prato, G. Scorrano, C. Toniolo, C. Villani, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 7550.
146. (a) T. Da Ros, M. Prato, F. Novello, M. Maggini, E. Banfi, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 9070; (b) H. Murakami, M. Shirakusa, T. Sagara, N. Nakashima, *Chem. Lett.*, **1999**, 815.
147. A. Kurz, C. M. Halliwell, J. J. Davis, H. A. O. Hill, G. W. Canters, *Chem. Commun.*, **1998**, 433.
148. S. Scherga, T. Da Ros, P. Linda, C. Ebert, L. Gardossi, M. Prato, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 7791.

derivados de fullereno (Esquema 8). Cuando el grupo reactivo está muy próximo a la esfera del C_{60} no se da reacción, incluso en el caso de estas enzimas activas.



Esquema 8

Pero, sin lugar a dudas, las estructuras más destacadas en su aplicación biológica, independientemente de su excelente capacidad aceptora,⁵⁵ son las sales de pirrolidinio que se han empleado en la formación de nanotubos y vesículas.¹⁴⁹ Se ha determinado su toxicidad¹⁴ e incluso se han ensamblado al DNA como se indica en el Esquema 9.¹⁵⁰



Esquema 9

Aunque inicialmente se observa una agregación no específica, ésta desaparece en presencia de agentes surfactantes. El diámetro de los anillos $[\text{DNA}][\text{73}]_x$ es de 100 a 150 nm (el DNA en plasma tiene diámetros de 580 nm). Esta dramática condensación se explica en función del empaquetamiento del DNA aniónico alrededor de los agregados de cationes **73**, estando el tamaño de estas nanoestructuras sujeto a la presencia o no de surfactantes en el medio. Este empaquetamiento es análogo al de histonas y cromatinas.

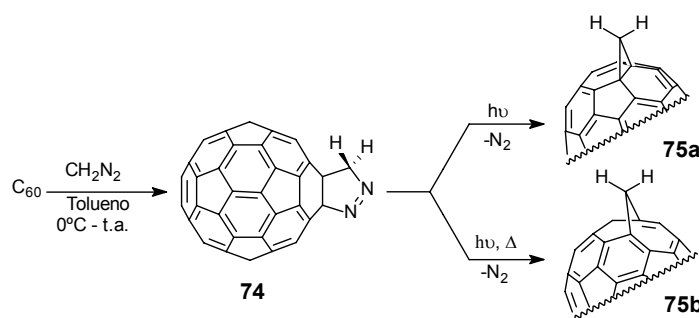
149. A. M. Cassell, C. S. Asplund, J. M. Tour, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 2404.

150. A. M. Cassell, W. A. Scrivens, J. M. Tour, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37, 1528.

1.2.2.1.2.- Adición de diazocompuestos al C_{60} .

Estas transformaciones químicas fueron descritas por primera vez por Wudl y *col.*¹⁵¹ y conducen a la obtención de organofullerenos con un puente metano.

La adición de diazometano tiene lugar inicialmente en un enlace [6,6] del [60]fullereno, dando lugar a la pirazolina **74** (Esquema 10).¹⁵² La extrusión de N_2 a partir de **74** puede llevarse a cabo fotoquímica o térmicamente mediante reflujo en tolueno. Mediante estos procedimientos se obtienen dos fullerenos con puente metano diferentes: el isómero con un enlace transanular cerrado [6,6] (metanofullereno) (**75a**)^{152a} y el isómero con un enlace [5,6] abierto (fulleroide) (**75b**).^{152b}



Esquema 10


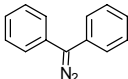
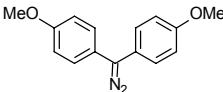
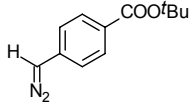
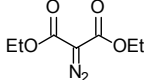
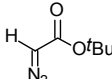
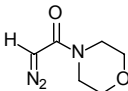
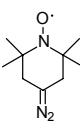
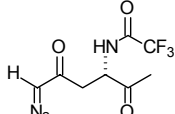
Mientras que la fotólisis de **74** conduce a una mezcla de **75a** y **75b**, la termólisis da lugar casi exclusivamente a **75b**, observándose sólo la formación de trazas del metanofullereno **75a**. Diferentes experimentos mediante fotólisis o termólisis de **75a** y **75b** muestran que no se produce interconversión entre ellos.

La formación exclusiva de estas estructuras ([6,6]-cerrada y [5,6]-abierta) es consecuencia del principio de minimización de los dobles enlaces [5,6] en el esqueleto del C_{60} (los hipotéticos isómeros [6,6]-abierto y [5,6]-cerrado requerirían la formación de dobles enlaces [5,6]).

Una gran variedad de fullerenos con puente metano son accesibles por reacción con diferentes diazometanos,¹⁵³⁻¹⁵⁶ diazoacetatos^{31e,157} y diazoamidas¹⁵⁸ (Tabla 1).

Tabla 1. Reacción del C_{60} con diazocompuestos.

151. F. Wudl, A. Hirsch, K. C. Khemani, T. Suzuki, P. M. Allemand, A. Koch, H. Eckert, G. Srdanov, H. Webb, *Fullerenes: Synthesis, Properties, and Chemistry of Large Carbon Clusters*; ACS Symposium Series 468; American Chemical Society, p. 161, G. S. Hammond, V. S. Kuck (Eds.); Washington, DC, **1992**.
152. (a) A. B. Smith III, R. M. Strongin, L. Brard, G. T. Furst, W. J. Romanow, K. G. Owens, R. C. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 5829; (b) T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 7301.

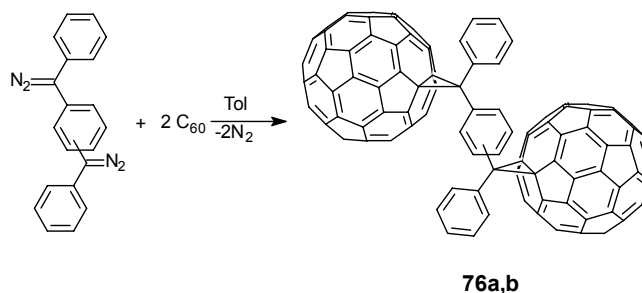
Diazocompuesto	Condiciones	Rdto. (%)	Ref.
	Tolueno (reflujo)	44	153
	Tolueno (t.a.)	—	154
	Tolueno (t.a.)	73	155
	Tolueno (t.a.)	—	156
	Tolueno (reflujo)	7	31e
	Tolueno (reflujo)	25	157
	Tolueno (reflujo)	25	158
	Clorobenceno (132 °C)	26	159
	Metilnaftaleno (150 °C)	10	160

153. T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, Ö. Almarsson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 7300.
154. T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, Ö. Almarsson, *Science*, **1991**, 254, 1186.
155. S. Shi, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10656.
156. M. Prato, A. Bianco, M. Maggini, G. Scorrano, C. Toniolo, F. Wudl, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 5578.
157. L. Isaacs, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta.*, **1993**, 76, 1231.
158. A. Skiebo, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 335.
159. T. Ishida, K. Shinozuka, M. Kubota, M. Ohashi, T. Nogami, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1841.
160. H. J. Bestmann, C. Moll, C. Bingel, *Synlett*, **1996**, 729.

La reacción de cicloadición de diazocompuestos al C_{60} da lugar, en general, a mezclas de los isómeros [6,6]-cerrado y [5,6]-abierto. En la mayoría de los casos, mezclas purificadas de ambos isómeros equilibran cuantitativamente al isómero [6,6]-cerrado mediante reflujo en tolueno durante varias horas, indicando que éste es el isómero termodinámicamente más estable, mientras que el isómero [5,6]-abierto se forma en condiciones de control cinético. Esta regioquímica está de acuerdo con estudios modelo.¹⁶¹ No obstante, Zhu y col.¹⁶² han llevado a cabo la síntesis de un nuevo derivado anfílico de C_{60} para el que el fullerenoide con estructura [5,6]-abierto resulta ser el isómero termodinámicamente más estable. Parece, por tanto, que la mayor o menor estabilidad de ambos isómeros depende de la estructura del correspondiente derivado.¹⁶²

La transformación de fulleroides al isómero [6,6]-cerrado puede también llevarse a cabo fotoquímicamente, presumiblemente a través de una trasposición di- π -metano,^{163a} mediante un proceso electroquímico,¹⁶⁴ e incluso mediante catálisis ácida.^{163b} Asimismo, la formación selectiva del isómero [6,6]-cerrado ha sido descrita mediante la catálisis de $Rh_2(OAc)_4$ en la adición de α -diazooesteres al C_{60} .¹⁶⁵

La cicloadición de fenildiazometanos sustituidos permite acceder a una amplia variedad de derivados de fullereno con diferentes aplicaciones. Así, por ejemplo, la adición de *m*- y *p*-fenilenbis(diazometano) conduce a la obtención de los sistemas diméricos **76a,b** (Esquema 11).¹⁵³



Esquema 11

Las propiedades electrónicas (UV-vis y VC) de estos dímeros son indistinguibles de las de otros metanofullerenos.

161. E.-U. Wallenborn, R. F. Haldimann, F.-G. Klärner, F. Diederich, *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 2258.

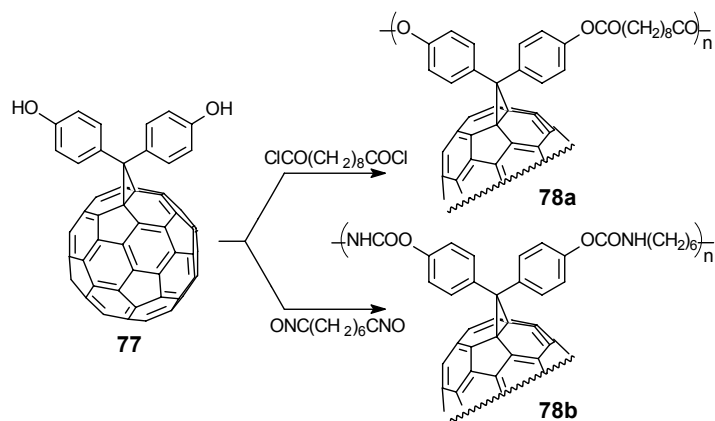
162. C. C. Zhu, Y. Xu, Y. Q. Liu, D. B. Zhu, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 1996.

163. (a) R. A. J. Janssen, J. C. Hummelen, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 544; (b) R. González, J. C. Hummelen, F. Wudl, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 2618.

164. M. Eiermann, F. Wudl, M. Prato, M. Maggini, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 8364.

165. R. Pellicciari, D. Annibali, G. Constantino, M. Marinozzi, B. Natalini, *Synlett*, **1997**, 1196.

La copolimerización del difenol **77** con cloruro de sebacoilo o hexametildiisocianato da lugar, respectivamente, al poliéster **78a** y al poliuretano **78b** (Esquema 12).¹⁵⁵



Esquema 12

Es interesante destacar que los espectros UV-vis y VC de estos polímeros retienen las propiedades electrónicas características del [60]fullereno.

El derivado difenólico **77** ha sido también empleado para sintetizar dendrímeros enlazados al C_{60} .¹⁶⁶ Estas macromoléculas dendríticas aumentan drásticamente la solubilidad del fullereno en disolventes orgánicos.

Un estudio reciente sobre las propiedades espectroscópicas y fotofísicas de una serie de metanofullerenos, demuestra que éstos presentan una gran analogía con el [60]fullereno en el caso de no contener dadores.¹⁶⁷ Así, sus eficiencias como fotosensibilizadores son comparables a las de C_{60} , pero su hidrofobicidad y su tamaño se puede modular según la naturaleza del metano-aducto.

Con el fin de evaluar las propiedades fisiológicas y farmacológicas de un metanofullereno, Wudl *y col.*¹⁶⁸ han sintetizado el compuesto **79a** (Figura 49), soluble en agua a $pH \geq 7$.

166. K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, F. Wudl, G. Srdanov, S. Shi, C. Li, M. Kao, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 9836.

167. R. V. Bensasson, E. Bienvenüe, C. Fabre, J.-M. Janot, E. J. Land, S. Leach, V. Leboulaire, A. Rassat, S. Roux, P. Seta, *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 270.

168. R. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl, J. A. Castor, C. Wilkins, S. H. Friedman, D. L. DeCamp, G. L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 6510.

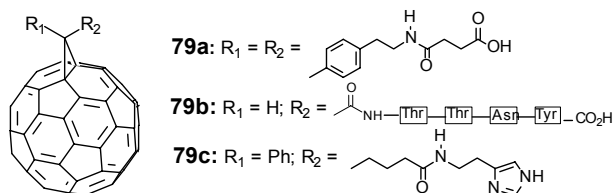


Figura 49. Metanofullerenos solubles en agua.

Estudios de modelización molecular ponen de manifiesto que la molécula de C_{60} es complementaria en tamaño con el punto activo de la proteasa HIV.¹⁶⁹ Efectivamente, las pruebas biológicas indican que este derivado (**79a**) actúa como inhibidor de enzimas HIV (HIVP y HIVRT).

Este impresionante resultado ha motivado la síntesis de otros metanofullerenos solubles en agua para estudiar sus propiedades biológicas (Figura 49). Así, los ensayos biológicos preliminares llevados a cabo sobre la histamida **79c** demuestran que este compuesto es tan activo como el anterior (**79a**).¹⁷⁰ Por otro lado, el derivado **79b** muestra una notable tendencia quimotáctica.¹⁷¹

Wudl y *col.* han estudiado también, el efecto producido por sustituyentes dadores y/o aceptores de electrones en una serie de metanofullerenos,¹⁷² encontrando una correlación lineal entre la suma de σ_m de Hammet de los sustituyentes y el primer potencial de reducción del derivado correspondiente.

Pero, más interesante resulta el estudio de las propiedades redox de una serie de difenilmetanofullerenos (Figura 50) con sustituyentes electrodonadores (D) y electroaceptores (A) mediante voltamperometría cíclica. Estos derivados presentan el mismo comportamiento electroquímico, independientemente de los grupos funcionales en los anillos de benceno. En contraste, en los compuestos análogos espiroanelados (**80**) (Figura 50) la sustitución en los anillos de fluoreno influye notablemente en los valores de los potenciales redox medidos mediante VC.¹⁷³ Con sustituyentes electrodonadores (**80c**), los potenciales de reducción se desplazan a valores más negativos, mientras que el primer potencial se hace menos negativo con sustituyentes electroattractores (**80b**). Las propiedades electrónicas de estos

169. S. H. Friedman, D. L. DeCamp, R. L. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl, G. L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 6506.

170. J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 532.

171. C. Toniolo, A. Bianco, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, M. Marastoni, R. Tomatis, S. Spisani, G. Palú, E. D. Blair, *J. Med. Chem.*, **1994**, 37, 4558.

172. M. Kesharavz-K., B. Knight, R. C. Haddon, F. Wudl, *Tetrahedron*, **1996**, 52, 5149.

173. (a) F. Wudl, T. Suzuki, M. Prato, *Synth. Met.*, **1993**, 59, 297; (b) M. Eiermann, R. C. Haddon, B. Knight, Q. Li, M. Maggini, N. Martín, T. Ohno, M. Prato, T. Suzuki, F. Wudl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 1591.

espirometanofullerenos (**80**) pueden atribuirse a su peculiar geometría, ya que los anillos aromáticos se encuentran unidos perpendicularmente a la superficie del esferoide. Esta disposición puede dar lugar a la denominada “periconjugación”, es decir, la interacción entre los orbitales π de los anillos aromáticos y los orbitales π de los átomos de carbono del fullereno adyacentes al átomo puente.¹⁷³

Considerando este curioso “efecto periconjugativo” se han sintetizado los metanofullerenos **81** y **82**.¹⁷⁴ En los compuestos **82** la distorsión fuera de la planaridad del resto orgánico conduce a la pérdida de ortogonalidad del anillo central de tipo quinónico, lo que impide que se observe este “efecto periconjugativo” y, en consecuencia, estos compuestos muestran unos potenciales de reducción muy semejantes al C_{60} sin sustituir.

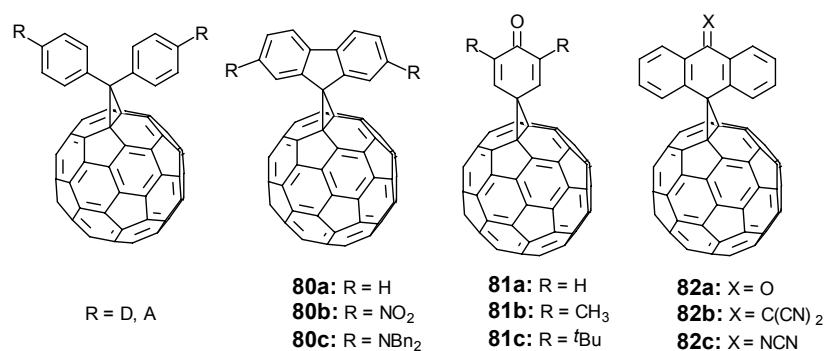


Figura 50. Metanofullerenos con “efecto periconjugativo”

El empleo de derivados de fullereno solubles, tales como **83**¹⁷⁰ (Figura 51), en la formación de películas con polímeros π -conjugados presenta ventajas respecto al propio C_{60} , ya que éste tiene una elevada tendencia a formar agregados y a cristalizar; en consecuencia, las películas obtenidas con C_{60} resultan poco homogéneas y de baja calidad óptica.^{31j}

174. (a) B. Knight, N. Martín, T. Ohno, E. Ortí, C. Rovira, J. Veciana, J. Vidal-Gancedo, P. Viruela, R. Viruela, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 9871; (b) T. Ohno, N. Martín, B. Knight, F. Wudl, T. Suzuki, H. Yu, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 1306; (c) N. Martín, B. Knight, F. Wudl, *Synth. Metals*, **1997**, *86*, 2271.

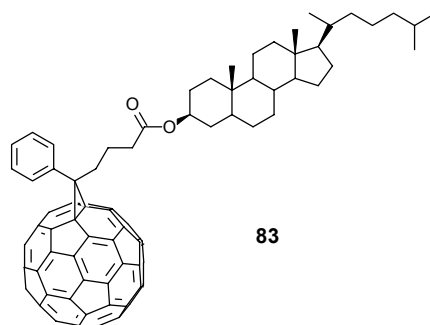
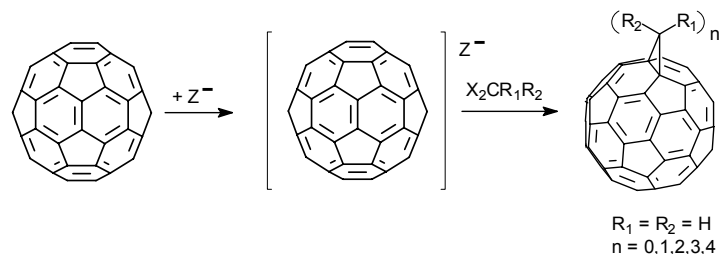


Figura 51. Metanofullereno soluble para la formación de películas con polímeros π -conjugados.

La eficiente transferencia de carga observada en películas de poli(bis-2,5-epi-colestanoxi-1,4-fenilenvinileno) y **83**^{175c,d} demuestra que la mayor miscibilidad del fullereno funcionalizado con el polímero conjugado puede representar un importante requisito para el desarrollo de aplicaciones electroópticas.¹⁷⁵

La vía de síntesis más novedosa de metanofullerenos es la publicada recientemente por Echegoyen y *col.*,¹⁷⁶ quienes han comprobado cómo los aniones del C_{60} y, especialmente el trianión, no son estables en cloruro de metileno y reaccionan con el disolvente formando metanofullerenos con un número de grupos metilenos ciclopánicos variable, como se muestra en el Esquema 13.



Esquema 13

Especialmente interesante resulta la distribución de regioisómeros observada, que es similar a las obtenidas mediante otros caminos de reacción, y la diferente reactividad de los aniones de C_{60} , que aumenta en el mismo sentido que su densidad de carga negativa.

175. (a) N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science*, **1992**, 258, 1474; (b) R. A. J. Janssen, M. P. T. Christiaans, K. Pakbaz, D. Moses, J. C. Hummelen, N. S. Sariciftci, *J. Chem. Phys.*, **1995**, 102, 2628; (c) R. A. J. Janssen, J. C. Hummelen, K. Lee, K. Pakbaz, N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, F. Wudl, *J. Chem. Phys.*, **1995**, 103, 788; (d) B. Kraabel, J. C. Hummelen, D. Vacar, D. Moses, N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, F. Wudl, *J. Chem. Phys.*, **1996**, 104, 4267.

176. M. W. J. Beulen, L. Echegoyen, *Chem. Commun.*, **2000**, 1065.

1.2.2.2.- Cicloadiciones [4+2].

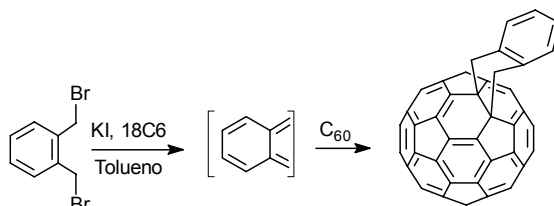
Debido a su naturaleza electroattractora, el C₆₀ actúa como un filodieno deficiente en electrones en reacciones de cicloadición [4+2], formando aductos en los que un enlace [6,6] se encuentra fusionado a un anillo de ciclohexeno.

Una gran variedad de dienos se han adicionado al [60]fullereno con el fin de obtener, principalmente, monoaductos, dependiendo las condiciones de formación de los diferentes cicloaductos de la reactividad del dieno correspondiente.¹⁷⁷

La utilidad sintética de estas reacciones está limitada en algunos casos por la escasa estabilidad de los cicloaductos, que pueden revertir a los productos de partida. Esta reacción retro-Diels-Alder se observa, por ejemplo, en el caso de aductos derivados de ciclopentadieno, que pueden estabilizarse mediante hidrogenación del doble enlace del anillo de ciclohexeno formado.¹⁷⁸ Otro modo de estabilización para este tipo de aductos altamente inestables, es la conversión en un grupo funcional diferente mediante reacción química, como se ha demostrado en el caso de 2-sililoxi-1,3-dienos,^{38a,179a} o por extrusión de CO.^{179b}

Müllen y col.¹⁸⁰ introdujeron una interesante metodología para sintetizar aductos estables. Esta metodología consiste en la utilización de derivados de *o*-quinodimetano (*o*-QDM) como dienos, generados *in situ* a partir de diversos precursores (Esquema 14). Así, se consiguen aductos térmicamente estables, ya que la reacción de ciclorreversión requeriría superar la estabilización que introduce el anillo aromático y, además, daría lugar al intermedio inestable *o*-quinodimetano.

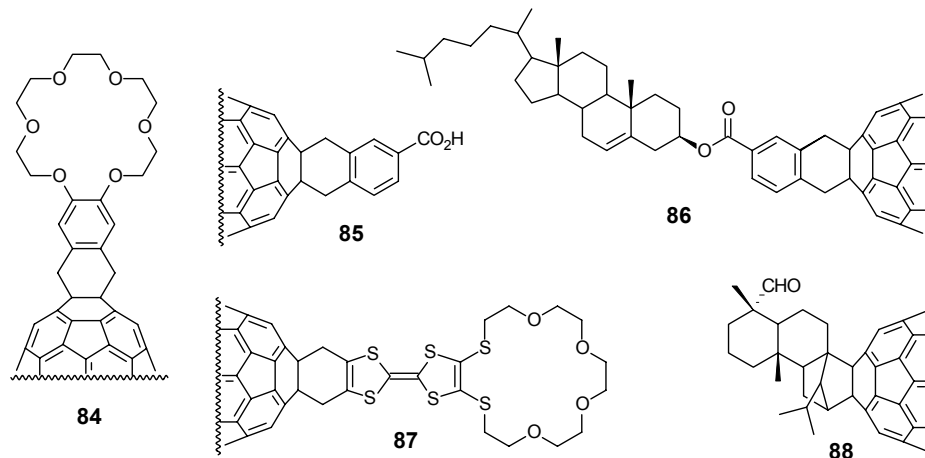
-
177. (a) Y.-Z. An, A. L. Viado, M. J. Arce, Y. Rubin, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 8330; (b) B. Kräutler, J. Maynollo, *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 5033; (c) M. Ohno, T. Azuma, S. Kojima, Y. Shirakawa, S. Eguchi, *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 4983; (d) V. M. Rotello, J. B. Howard, T. Yadav, M. M. Conn, E. Viani, L. M. Giovane, A. L. Lafleur, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, *34*, 1561; (e) M. Prato, T. Suzuki, H. Foroudian, Q. Li, K. Khemani, F. Wudl, J. Leonetti, R. D. Little, T. White, B. Rickborn, S. Yamago, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 1594; (f) J. Averdung, J. Mattay, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, *35*, 6661; (g) G. Mehta, M. B. Viswanath, *Synlett*, **1995**, 679; (h) A. Pulovskis, J. Kacens, O. Neilands, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 285; (i) H. Takeshita, J.-F. Liu, N. Krato, A. Mori, R. Isobe, *Chem. Lett.*, **1995**, 377.
178. M. F. Meidine, R. Roers, G. J. Langley, A. G. Avent, A. D. Darwish, S. Firth, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1342.
179. (a) Y.-Z. An, J. L. Anderson, Y. Rubin, *J. Org. Chem.*, **1993**, *58*, 4799; (b) Y. Rubin, S. Khan, D. Y. Freedberg, Ch. Yeretzian, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 344.
180. (a) P. Belik, A. Gügel, J. Spikermann, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 78; (b) A. Gügel, A. Kraus, J. Spikermann, P. Belik, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 559; (c) A. Kraus, A. Gügel, P. Belik, M. Walter, K. Müllen, *Tetrahedron*, **1995**, *51*, 9927; (d) P. Belik, A. Gügel, A. Kraus, M. Walter, K. Müllen, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 3307.



Esquema 14

La rápida inversión de anillo entre las dos posibles conformaciones de bote que experimenta la unidad de ciclohexeno ligada al C_{60} da lugar a una simetría C_{2v} , que se pone de manifiesto por la presencia de 17 señales correspondientes a la unidad de fullereno en los espectros de ^{13}C -RMN de estos aductos.^{180a} Esta inversión de anillo se observa prácticamente en todos los cicloaductos análogos con un anillo de ciclohexeno adyacente al [60]fullereno. Realizando experimentos a distintas temperaturas, se puede determinar la temperatura de coalescencia de los dos protones metilénicos (H_{axial} y $H_{\text{ecuatorial}}$) y, por tanto, calcular la barrera energética para la inversión del bote (ΔG^\ddagger).

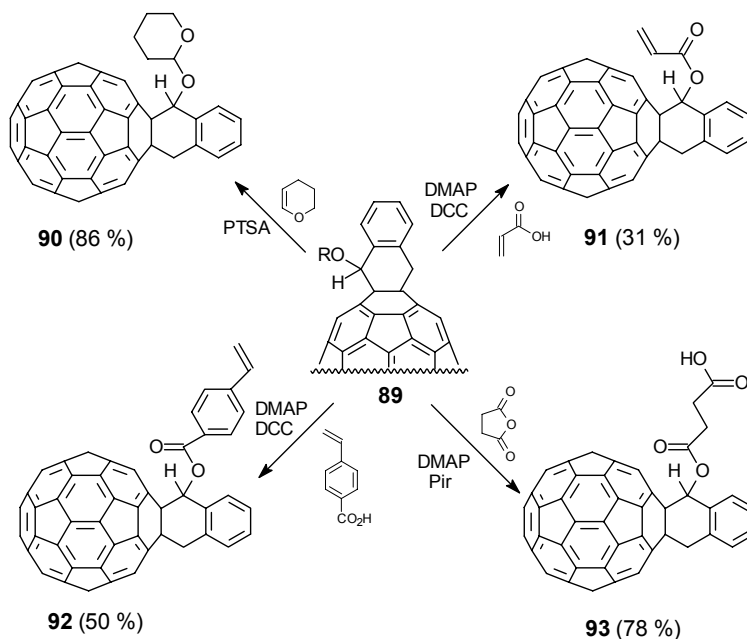
El empleo de esta metodología ha conducido a la obtención de numerosos organofullerenos mediante adición de *o*-quinodimetanos¹⁸¹ sustituidos, tanto carbono como heterocíclicos, generados *in situ* a partir de diferentes precursores tales como α,α' -dihalo-*o*-xilenos,^{51b,180d,181} benzociclobutenos^{36,180b,181} o isocromanonas.^{51a,181}


 Figura 52. Cicloaductos obtenidos a partir de *o*-QDM sustituidos.

181. Para una revisión reciente de *o*-QDMs y su aplicación a los fullerenos, véase: J. L. Segura, N. Martín, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 3199.

Simultáneamente a Müllen y *col.*, el grupo de Diederich preparó los cicloaductos **84** y **85**,^{51b} utilizando 1,2-bis(bromometil)bencenos con diferente sustitución como precursores del *o*-QDM. El cicloaducto **86**^{180d} se obtiene a partir de **85** mediante una modificación sintética posterior. En la Figura 52 se recogen a su vez, las estructuras **87**¹⁸² y **88**¹⁸³ también obtenidas a partir de *o*-QDMs, pero publicadas más recientemente. La estructura **87**, que reúne tetratíafulvaleno y éteres corona, presenta una curiosa habilidad en la complejación de cationes metálicos.¹⁸²

En el Esquema 15 se recogen algunos ejemplos de cicloaductos obtenidos mediante apertura térmica conrotatoria [$\sigma^2 + \pi^2$] de derivados de benzociclobuteno (**89**), junto con otros cicloaductos (**90-93**) preparados por modificación química posterior.¹⁸⁴ El cicloaducto **89** presenta a temperatura ambiente dos confórmeros bote en equilibrio, con un curioso comportamiento dinámico debido a la rigidez del esqueleto de C₆₀ y las interacciones *peri* de los sustituyentes en α . Experimentos NOE permiten precisar que el isómero menos estable es aquel que presenta un grupo alcohexilo pseudoequatorial.



Esquema 15

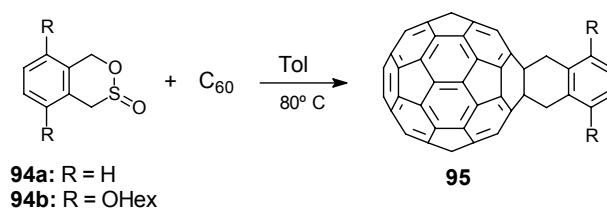
182. S.-G. Liu, L. Echegoyen, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 1157.

183. B. Gigante, C. Santos, T. Fonseca, M. J. M. Curto, H. Luftmann, K. Bergander, M. N. Berberan-Santos, *Tetrahedron*, **1999**, 55, 6175.

184. X. Zhang, Ch. S. Foote, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 5235.

Utilizando la reactividad de estos benzociclobutenos, se han obtenido nuevos cicloaductos de [60]fullereno que incorporan diversas funcionalidades.¹⁸⁵ Por ejemplo, no hace mucho tiempo se preparó un aducto de C₆₀ con el grupo funcional trietoxisilil; sin embargo, la elevada solubilidad del mismo en disolventes polares impidió su incorporación en una matriz sol-gel.¹⁸⁶

La generación de *o*-QDMs también se puede producir eficientemente a partir de sulfonas y de sultinas, por extrusión de SO₂. En nuestro grupo de investigación se ha preparado el primer aducto basado en C₆₀ (**95**) obtenido a partir de 4,5-benzo-3,6-dihidro-1,2-oxatiin-2-óxido (sultina, **94**) (Esquema 16).¹⁸⁷ Esta sultina, se genera *in situ*, en un solo paso de síntesis a partir de α , α' -dibromo-*o*-xileno e hidroximetanosulfonato sódico (“rongalite”) con elevado rendimiento. La reacción, a su vez, ha sido estudiada mediante la técnica de microondas, obteniéndose mejores rendimientos en tiempos de reacción más cortos.¹⁸⁸ Esta rápida funcionalización del fullereno resulta, por tanto, particularmente útil para aquellos cicloaductos que descomponen en períodos de calentamiento largos.



Esquema 16

Una interesante manera de obtener nuevos aductos Diels-Alder es mediante el empleo de los llamados *o*-quinodimetanos enmascarados; éstos son estructuras que mediante algún tipo de reordenamiento, son capaces de generar *o*-QDMs altamente reactivos. En la Figura 53 se recogen algunos ejemplos representativos.¹⁸⁹⁻¹⁹³

El cicloaducto **96** se obtiene por cicloadición de isoindeno, generado a partir de indeno.¹⁸⁹ El cicloaducto **97** se consigue utilizando como producto de partida 6b,10b-dihidrobenzo[j]ciclobuta[a]acenaftileno y se obtiene con un 57 % de rendimiento.¹⁹⁰

185. (a) H. Tomioka, K. Yamamoto, *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, **1995**, 1961; (b) H. Tomioka, M. Ichihashi, K. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 5371.

186. A. Kraus, M. Schenider, A. Gügel, K. Müllen, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 763.

187. B. Illescas, N. Martín, C. Seoane, P. de la Cruz, F. Langa, F. Wudl, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 8307.

188. P. de la Cruz, A. de la Hoz, F. Langa, B. Illescas, N. Martín, *Tetrahedron*, **1997**, 53, 2599.

189. A. Puplovskis, J. Kacens, O. Neilands, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 285.

190. M. Taki, S. Takigami, Y. Watanabe, Y. Nakamura, Y. Nishimura, *J. Polym. J.*, **1997**, 29, 1020.

Echegoyen y *col.*¹⁹¹ han sintetizado la estructura **98**, para la que se propone un intermedio naftoquinodimetano que contiene un anillo de tres miembros muy inestable. Cálculos teóricos ponen de manifiesto que el cicloaducto **98** tiene una energía de enlace menor que otros aductos *o*-QDM-[60]fullereno ~ 16,7 KJ/mol (4,0 Kcal/mol).

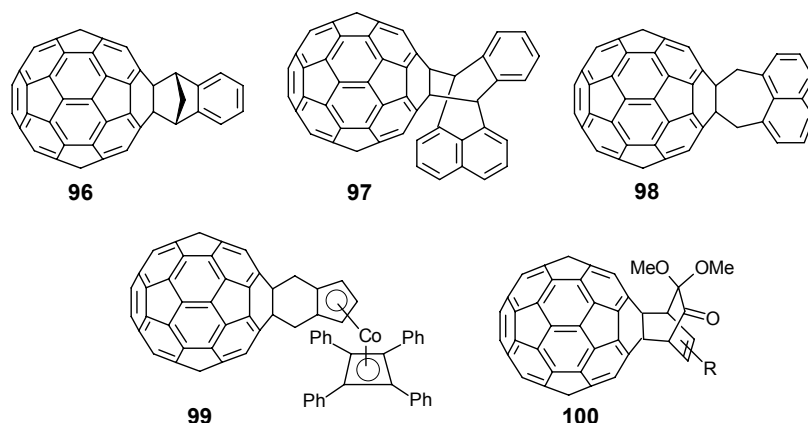


Figura 53. Organofullerenos obtenidos a partir de *o*-QDMs enmascarados.

Para el cicloaducto **99**, se ha propuesto una reacción de desplazamiento de anillo en la cicloadición [4+2], que implicaría un cambio reversible en la hapticidad de η^5 a η^3 .¹⁹² En el espectro de ¹H-RMN de este cicloaducto, no se observa inversión de anillo, en contraste con lo esperado para un *o*-xileno unido a C₆₀,¹⁸⁰ aunque su estructura, obtenida mediante análisis de rayos-X, es muy semejante a la de *o*-QDMs reales. Por último, la formación del producto **100** depende en gran medida del intervalo de temperaturas utilizado, ya que hay un proceso de dimerización del reactivo de partida que es competitivo. Por otro lado, la presencia de sustituyentes en posición 5 del *o*-QDM enmascarado de partida, inhibe la formación del producto.¹⁹³

El empleo de bis y tris-dienos en reacciones de cicloadición Diels-Alder ha conducido a sistemas con dos o tres unidades de C₆₀.¹⁹⁴ (Figura 54). No obstante, el estudio de las posibles aplicaciones de estos derivados se ve dificultado por su enorme insolubilidad.

191. S. Pyo, L. Shu, L. Echegoyen, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 7653.

192. M. Iyoda, F. Sultana, S. Sasaki, H. Butenschön, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 579.

193. Ch.-F. Yen, K. Peddinti, Ch.-Ch. Liao, *Org. Lett.*, **2000**, 2, 2909.

194. (a) L. A. Paquette, R. J. Graham, *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 2958; (b) L. A. Paquette, W. E. Trego, *Chem. Commun.*, **1996**, 419; (c) Y. Murata, N. Kato, K. Fujiwara, K. Komatsu, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 3483.

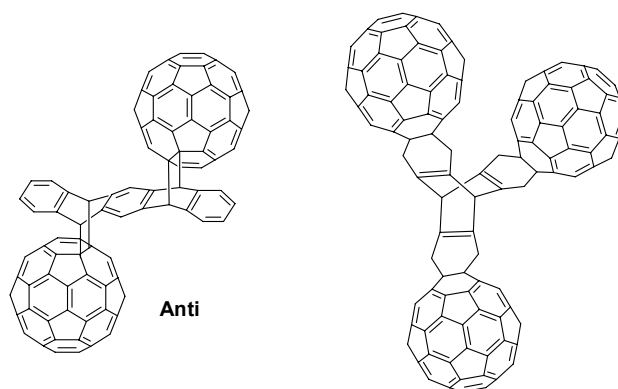
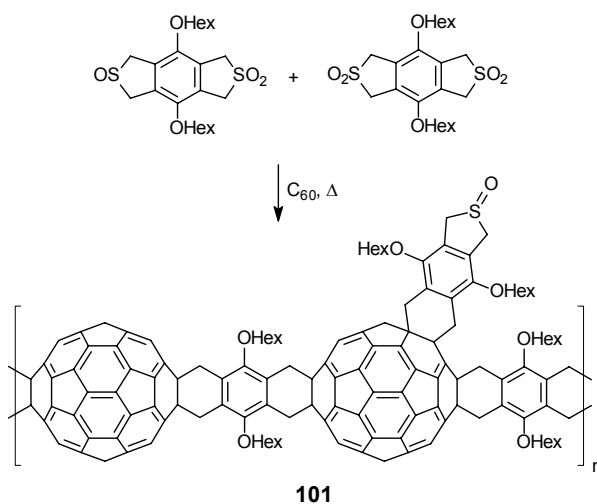


Figura 54. Cicloadiciones de bis y tris(*o*-quinodimetanos) al [60]fullereno.

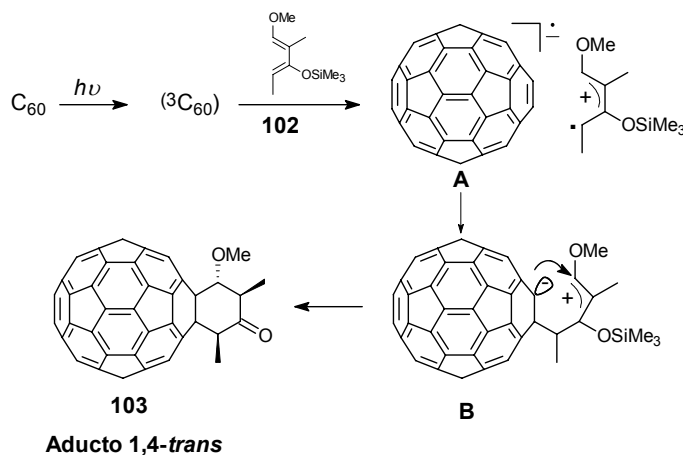
La introducción de sustituyentes solubilizantes en el bisdieno de partida ha permitido estudiar la formación de polímeros con unidades de [60]fullereno en la cadena principal¹⁹⁵ (Esquema 17). Con el fin de evitar el entrecruzamiento de las cadenas, se hace reaccionar con C₆₀ una mezcla de mono- y bis-sulfona. De esta manera, es posible sintetizar un polímero de C₆₀ de elevado peso molecular (**101**) con excelentes propiedades de solubilidad.



Esquema 17

195. A. Gügel, P. Belik, M. Walter, A. Kraus, E. Harth, M. Wagner, J. Spikermann, K. Müllen, *Tetrahedron*, **1996**, 52, 5007.

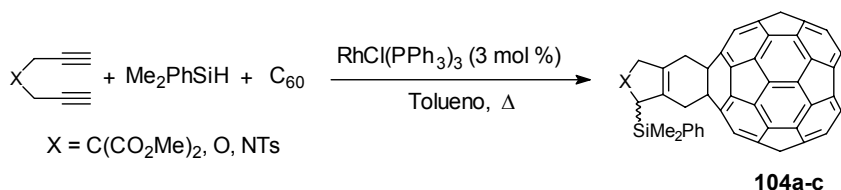
Recientemente, se ha propuesto un proceso por pasos, vía térmica o mediante transferencia electrónica fotoinducida, para la reacción Diels-Alder de fullerenos con el dieno de Danishefsky **102** (Esquema 18).¹⁹⁶



Esquema 18

Este proceso por pasos se ha determinado utilizando técnicas de fotólisis. Se observa la especie $C_{60}^{\bullet-}$ y la notable dependencia de los rendimientos cuánticos con la concentración del dieno de Danishefsky. Además, el producto mayoritario es el *trans* y, en un proceso concertado, significaría la interacción entre orbitales fuertemente antienlazantes.

También se ha descrito recientemente, el primer ejemplo de un acoplamiento catalítico multicomponente en el que se incorpora C_{60} (Esquema 19).¹⁹⁷



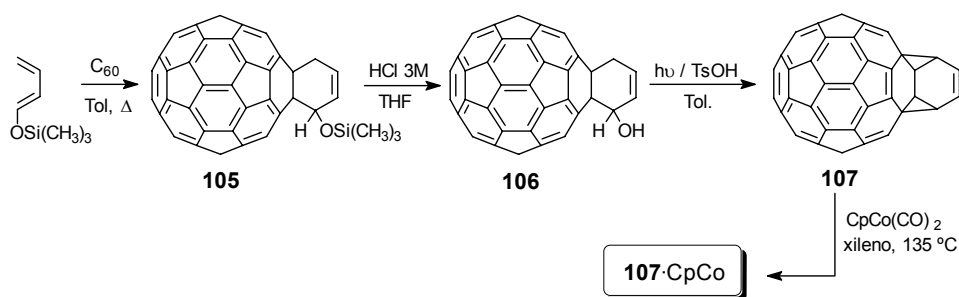
Esquema 19

196. (a) K. Mikami, S. Matsumoto, Y. Okubo, T. Suenobu, S. Fukuzumi, *Synlett*, **1999**, 1130; (b) K. Mikami, S. Matsumoto, Y. Okubo, M. Fujitsuka, O. Ito, T. Suenobu, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 2236.

197. T. Muraoka, H. Asaji, Y. Yamamoto, I. Matsuda, K. Itoh, *Chem. Commun.*, **2000**, 199.

En esta reacción, el [60]fullereno no interfiere en el ciclo catalítico y atrapa el 1,3-dieno intermedio dando el correspondiente organofullereno con buen rendimiento (71 %).

Uno de los mayores desafíos en la química del fullereno es la preparación de complejos endohédricos estables. En este contexto, se han preparado una serie de estructuras prometedoras para la introducción de un metal dentro del esqueleto de C_{60} .¹⁹⁸ A modo de ejemplo, en el Esquema 20 se muestra la preparación del complejo **107**·CpCo que forma un anillo de 15 eslabones en la superficie del C_{60} .



Esquema 20

Ya se ha comentado anteriormente que el número de organofullerenos en los que la unidad aceptora está enlazada covalentemente al esqueleto de C_{60} es todavía muy pequeño.¹⁷ En el caso concreto de cicloadiciones Diels-Alder, constituyen algunos ejemplos las cicloadiciones de 1,3-butadieno con grupos electroaceptores¹⁹⁹ o las estructuras **108** y **109** preparadas por Hirsch y col.,²⁰⁰ como posibles precursores de tríadas electroactivas con una estereoquímica definida (Figura 55).

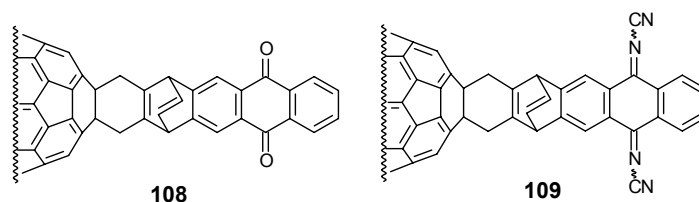


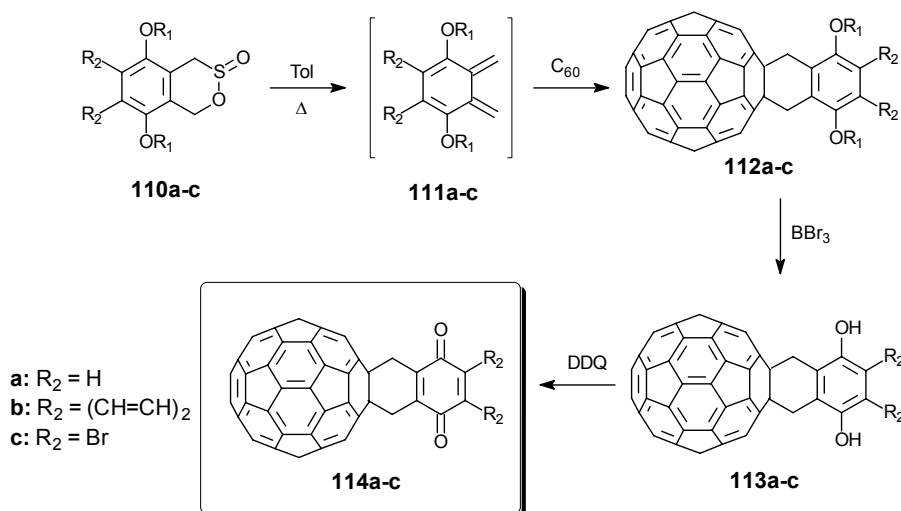
Figura 55. Diadas C_{60} -aceptor preparadas mediante cicloadición Diels-Alder.

198. (a) M. J. Arce, A. L. Viado, Y.-Z. An, S. I. Khan, Y. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 3775; (b) T.-Y. Hsiao, K. C. Santhosh, K.-F. Liou, Ch.-H. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 12232; (c) G. Schick, T. Jarroson, Y. Rubin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 2360; (d) H. Inoue, H. Yamaguchi, T. Suzuki, T. Akasaka, S. Murata, *Synlett*, **2000**, 1178.

199. M. Ohno, Y. Shirakawa, S. Eguchi, *Synthesis*, **1998**, 1812.

200. M. Diekers, A. Hirsch, S. Pyo, J. Rivera, L. Echegoyen, *Eur. J. Org. Chem.*, **1998**, 1111.

En nuestro grupo de investigación, hemos empleado sultinas, para la incorporación del anillo electroceptor *p*-benzoquinona al C₆₀ (Esquema 21).²⁰¹ Las condiciones experimentales con el uso de sultinas son mucho más suaves que las publicadas para el cicloaducto **112b**, preparado a partir de 3,6-dimetoxibenzociclobuteno, por reacción durante 24 horas, a 220 °C y obtenido con rendimiento similar.²⁰²



Esquema 21

En estos compuestos los grupos carbonilo están muy cerca de la esfera del C₆₀, de tal forma que no es posible la introducción de grupos fuertemente aceptores como TCNQ o DCNQI. Con objeto de separar ambos fragmentos electroactivos se preparó otro sistema análogo al **114c** pero con un anillo bencénico adicional entre el C₆₀ y la *p*-benzoquinona. Los intentos llevados a cabo para la obtención de los derivados de TCNQ y DCNQI resultaron de nuevo infructuosos.^{201b}

La energía de activación para la inversión bote-bote (11,3-11,6 Kcal/mol) es mucho menor que la mayoría de las estructuras análogas, debido a factores geométricos. La naturaleza de los sustituyentes en el anillo quinónico es la que determina que el primer electrón, en el proceso de reducción, se sitúe en el esqueleto de C₆₀ o en el anillo de *p*-benzoquinona.²⁰¹

201. (a) B. Illescas, N. Martín, C. Seoane, E. Ortí, P. M. Viruela, R. Viruela, A. de la Hoz, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 7585; (b) B. Illescas, N. Martín, I. Pérez, C. Seoane, *Synth. Metals*, **1999**, 103, 2344.

202. (a) M. Iyoda, F. Sultana, F. Sasaki, M. Yoshida, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1929; (b) M. Iyoda, S. Sasaki, F. Sultana, M. Yoshida, Y. Kuwatani, S. Nagase, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 7987.

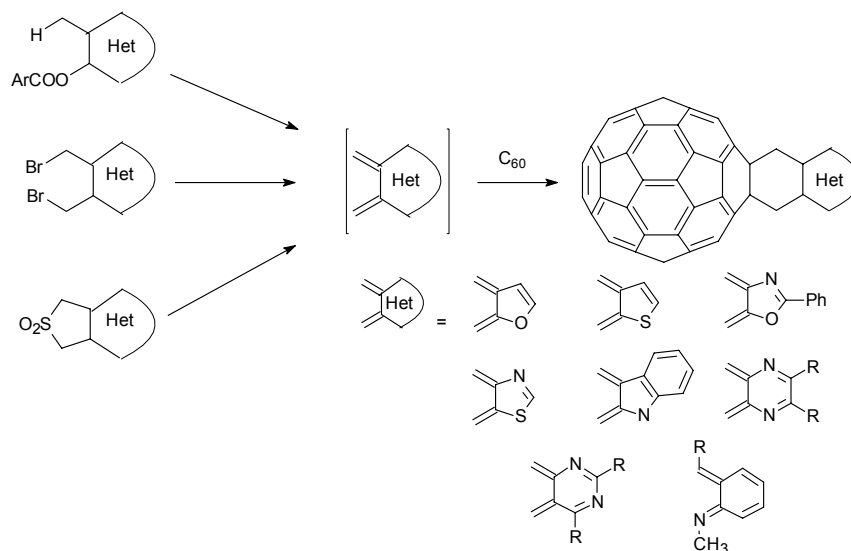
El empleo de reacciones hetero-Diels-Alder ha conducido también a la obtención de derivados de [60]fullereno. La primera reacción de análogos heteroaromáticos de *o*-QDMs fue descrita por Eguchi y col.²⁰³ y Martín y col.²⁰⁴ considerando tieno-*o*-quinodimetano y tieno-*o*-quinodimetanos sustituidos, respectivamente.

Desde estas primeras publicaciones y durante los últimos años, muchos otros heterociclos se han fusionado al [60]fullereno a través de reacciones de tipo Diels-Alder.^{181,205} Estos son, por ejemplo, furano, oxazol, tiazol, indol, pirazina,²⁰⁶ pirimidina²⁰⁷ o tetrahidropiridinas²⁰⁸ entre otros (Esquema 22).

La estructura electrónica de estos *o*-QDMs heterocíclicos indica que la cicloadición al C₆₀ está controlada por el HOMO del dieno^{206c} y por la aromaticidad global del heterofullereno formado y no por la influencia de la piramidalización de los átomos de carbono en la estructura del [60]fullereno.²⁰⁹

Algunas de las aplicaciones más interesantes de estos sistemas son: su utilización como precursores para la obtención de poliamidas y aminoácidos basados en C₆₀ por reacción de apertura de anillo, su actividad biológica o farmacológica y sus propiedades fotofísicas.

-
203. M. Ohno, N. Koide, S. Eguchi, *Heterocycl. Commun.*, **1995**, *1*, 125.
204. U. M. Fernández-Paniagua, B. Illescas, N. Martín, C. Seoane, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **1996**, 1077.
205. Para una revisión de fullerenos heterocíclicos, ver: S. Eguchi, M. Ohno, S. Kojima, N. Koide, A. Yashiro, Y. Shirakawa, H. Ishida, *Fullerene Sci. Technol.*, **1996**, *4*, 303.
206. (a) M. Ohno, N. Koide, H. Sato, S. Eguchi, *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 9075; (b) G. Torres-García, H. Luftmann, C. Wolff, J. Mattay, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 2752; (c) U. M. Fernández-Paniagua, B. Illescas, N. Martín, C. Seoane, P. de la Cruz, A. de la Hoz, F. Langa, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 3705; (d) J.-M. Janot, E. Bienvenüe, P. Seta, R. V. Bensasson, A. C. Tomé, R. F. Enes, J. A. Cavaleiro, S. Leach, X. Camps, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, **2000**, 301.
207. (a) A. Herrera, R. Martínez, B. González, B. Illescas, N. Martín, C. Seoane, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 4873; (b) B. González, A. Herrera, B. Illescas, N. Martín, R. Martínez, F. Moreno, L. Sánchez, A. Sánchez, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 6807; (c) A. C. Tomé, R. F. Enes, J. P. C. Tomé, J. Rocha, M. G. Neves, J. A. S. Cavaleiro, J. Elguero, *Tetrahedron*, **1998**, *54*, 11141; (d) J.-H. Liu, A.-T. Wu, M.-H. Huang, Ch.-W. Wu, W.-S. Chung, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 3395.
208. (a) N. Martín, A. Martínez-Grau, L. Sánchez, C. Seoane, M. Torres, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 8074; (b) M. Ohno, H. Sato, S. Eguchi, *Synlett*, **1999**, 207.
209. M. Manoharan, F. De Proft, P. Geerlings, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 6132.



Esquema 22

Siguiendo al desarrollo de una gran variedad de métodos para la monofuncionalización del C₆₀, la formación regioespecífica de poliaductos covalentes se ha convertido en una de las líneas de investigación más importantes dentro de la química del C₆₀. En este sentido, las reacciones de cicloadición Diels-Alder reversibles se han empleado en un intento por controlar la regioselectividad en la formación de bisaductos de C₆₀. Diederich y *col.* fueron los primeros en diseñar un sofisticado método en reacciones de funcionalización múltiple, empleando el concepto de “funcionalización remota dirigida”.²¹⁰ Este procedimiento consiste, en primer lugar, en una reacción de ciclopropanación sobre un enlace [6,6] del fullereno. A continuación, otros dos dobles enlaces en el ecuador del C₆₀ son modificados selectivamente mediante una cicloadición Diels-Alder con los grupos terminales a ambos lados del anillo de ciclopropano, dando lugar a un trisaducto con forma de auricular (Figura 56).

De esta forma, se han sintetizado de bis- a hexaaductos de forma regioselectiva.²¹¹ Combinando este método con el utilizado previamente por Rubin y *col.*²¹² para la solubilización reversible de fullerenos, se sintetizó el primer

210. L. Isaacs, R. F. Haldimann, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 2339.

211. (a) L. Isaacs, P. Seiler, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 1466; (b) F. Cardullo, L. Isaacs, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, C. Boudon, M. Gross, *Chem. Commun.*, **1996**, 797; (c) R. F. Haldimann, F.-G. Klärner, F. Diederich, *Chem. Commun.*, **1997**, 237; (d) W. Qian, Y. Rubin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 2356; (e) W. Qian, Y. Rubin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39, 3133.

212. Y.-Z. An, G. A. Ellis, A. L. Viado, Y. Rubin, *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 6353.

tetraaducto con simetría D_{2h} .^{211b} Incluso, se han preparado bisaductos Diels-Alder *trans-1* con elevada selectividad y protegiendo a su vez huecos octaédricos (Figura 56). En la estructura **115**, se pueden dar tres nuevas adiciones, y la desprotección del hueco octaédrico conduce a posibilidades de polifuncionalización casi infinitas.^{211d,e}

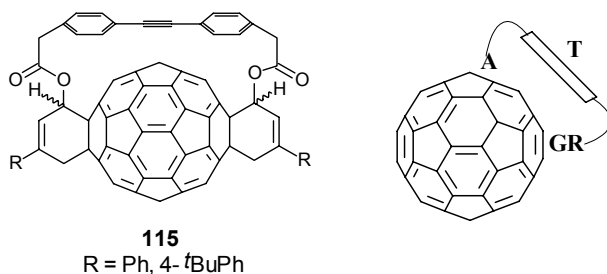
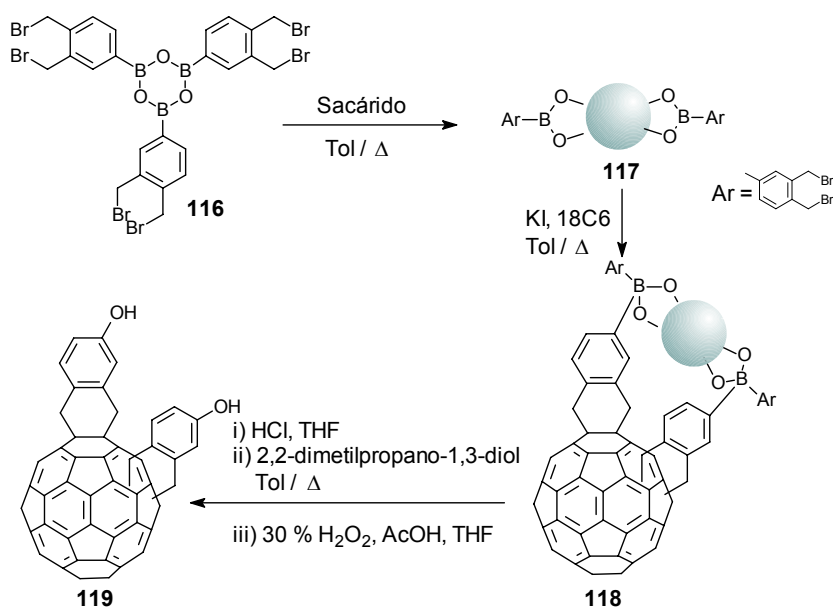


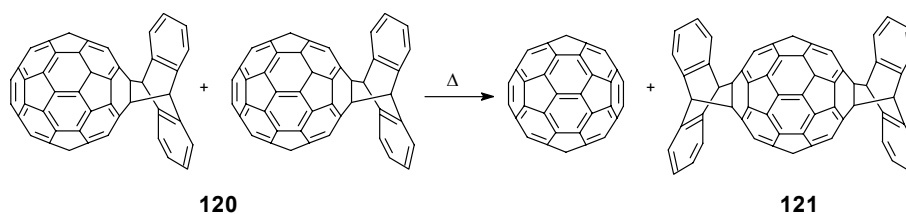
Figura 56. Funcionalización remota dirigida. (A = punto de anclaje; T = unión; GR = grupo reactivo).



Esquema 23

Recientemente, Nishimura y col.²¹³ han empleado, también, el concepto de “funcionalización remota dirigida” para sintetizar selectivamente derivados de [60]fullereno bis-fenólicos quirales. Una aproximación muy similar es la propuesta por Shinkai y col.,²¹⁴ que consiste en la introducción regioselectiva de dos grupos ácido borónico en el [60]fullereno usando sacáridos como unión (Esquema 23). La regioselectividad obtenida en el cicloaducto **119** depende de la estructura del sacárido plantilla.

Finalmente, en el contexto de las adiciones múltiples al [60]fullereno, cabe destacar un ejemplo sin precedentes dentro de la química del C₆₀: la transformación del monoadducto **120**²¹⁵ en fullereno y su bisadducto antípoda **121** (Esquema 24).²¹⁶ Este proceso transcurre con elevada regioselectividad en estado sólido y parece producirse por transferencia intermolecular de antraceno. La alta selectividad con que tiene lugar es consecuencia del empaquetamiento de las moléculas de monoadducto (**120**) en el cristal, donde los enlaces [6,6] que intervienen se encuentran en la disposición adecuada para la transferencia de antraceno.



Esquema 24

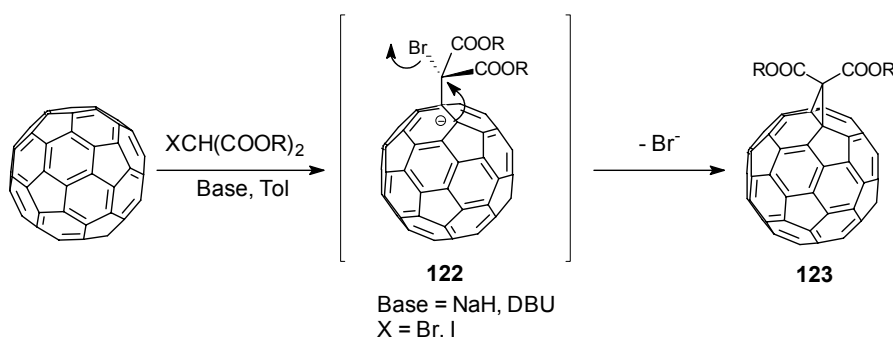
El compuesto **121** se ha utilizado también para la preparación de hexaadductos simétricos y para la formación de tetraadductos ecuatoriales de simetría D_{2h}, en caso de que el grupo antraceno sea eliminado mediante calefacción (195 °C, 5 minutos).²¹⁷ Esta aproximación posibilita el diseño y síntesis de nuevas estructuras moleculares tridimensionales.

-
213. M. Taki, S. Sugita, Y. Nakamura, E. Kasashima, E. Yashima, Y. Okamoto, J. Nishimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 926.
214. (a) T. Ishi-I, K. Nakashima, S. Shinkai, *Chem. Commun.*, **1998**, 1407; (b) T. Ishi-I, R. Iguchi, S. Shinkai, *Tetrahedron*, **1999**, *55*, 3883.
215. (a) J. A. Schlueter, J. M. Seaman, S. Taha, H. Cohen, K. R. Lykke, H. H. Wang, J. M. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 972; (b) M. Tsuda, T. Ishida, T. Nogami, S. Kurono, M. Ohashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1296; (c) K. Komatsu, Y. Murata, N. Sugita, K. Takeuchi, T. S. M. Wan, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, *34*, 8473; (d) F. Effenberger, G. Grube, *Synthesis*, **1998**, 1372; (e) F. Ilhan, V. M. Rotello, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 1455.
216. B. Kräutler, T. Müller, J. Maynollo, K. Gruber, C. Kratky, P. Ochsenbein, D. Schwarzenbach, H.-B. Bürgi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 1204.
217. R. Schwenninger, T. Müller, B. Kräutler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 9317.

1.2.2.3.- Reacción de Bingel.

La preparación de metanofullerenos se realiza fundamentalmente mediante las siguientes metodologías sintéticas: i) adición de diazocompuestos, ii) adición de carbenos o iii) mediante reacciones que transcurren a través de un mecanismo de sustitución nucleófila intramolecular. Dentro de estos procedimientos, la ciclopropanación de C_{60} con α -halocarbaniones estables, también llamada *reacción de Bingel*,²¹⁸ probablemente sea el más eficaz.

La reacción de Bingel se produce por la adición de un α -halocarbanión estable al C_{60} , seguida de un desplazamiento intramolecular del haluro por el centro aniónico generado en la superficie del fullereno (Esquema 25).



Esquema 25

Posteriormente, se ha demostrado que la ciclopropanación del C_{60} puede llevarse a cabo directamente a partir de malonatos. En este caso, el α -halomalonato se genera *in situ*, y el tratamiento directo del C_{60} con malonatos en presencia de yodo o CBr_4 y una base, conduce a la formación del correspondiente metanofullereno con buen rendimiento.²¹⁹

Las ventajas que caracterizaron a esta reacción en un primer momento fueron su rapidez, limpieza y elevados rendimientos. En consecuencia, a lo largo de los últimos años, se ha convertido en la reacción más versátil para la funcionalización selectiva de fullerenos (ya considerada en el caso de las cicloadiciones [4+2]) y la formación de poliaductos con una estereoquímica definida.

En la primera ciclopropanación de C_{60} con malonato de dietilo (reacción de Bingel), el resultado es el producto de monoaddición $C_{61}(COOEt)_2$. Si se producen

218. C. Bingel, *Chem. Ber.*, **1993**, 126, 1957.

219. J.-F. Nierengarten, V. Gramlich, F. Cardullo, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 2101; (b) X. Camps, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **1997**, 1595.

una segunda y una tercera adición Bingel, se forman los bis y trisaductos $C_{62}(\text{COOEt})_4$ y $C_{63}(\text{COOEt})_6$ respectivamente.^{31e,i,220}

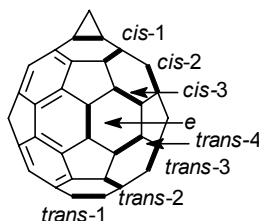


Figura 57. Simetría en las reacciones de bisadición al C_{60} .

En la Figura 57 se indican las posiciones en las que puede tener lugar una segunda adición. De los ocho posibles regioisómeros solamente se obtienen 7, el isómero *cis-1* presenta un gran impedimento estérico y no llega a observarse. Es importante señalar que la regioquímica a temperatura ambiente para el resto de los bisaductos parece estar sometida a control cinético.

Para la trisadición, hay 46 isómeros constitucionales posibles, de los cuales algunos son inherentemente quirales.²²¹ Actualmente, sólo se han caracterizado 7 de ellos. De los restantes, hay 36 que implicarían adiciones de tipo *cis*, que están muy desfavorecidas. Posteriores adiciones para dar los tetra, penta y hexaaductos, son aún más regioselectivas.

El aislamiento y purificación de estos isómeros requiere cromatografía HPLC preparativa y el empleo de más de una fase estacionaria. Pero, una vez cubierta esta etapa, la asignación de las estructuras no es trivial. Se han establecido reglas empíricas, se han comparado espectros UV-vis de diferentes regioisómeros o se han medido los desplazamientos de resonancia magnética nuclear de $^3\text{He}@C_{60}$ y, hasta ahora, los únicos métodos generales para la asignación de estructuras son los rayos-X o la aplicación de la espectroscopía EPR como herramienta más novedosa.²²²

Las características de la reacción de Bingel han permitido introducir un gran número de funcionalidades en el esqueleto de C_{60} , que presentan un rango de propiedades muy variadas (en la Figura 58 se recogen algunos ejemplos representativos).

220. F. Djojo, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 344.

221. F. Djojo, A. Hirsch, S. Gimme, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 3027.

222. L. Pasimeri, A. Hirsch, I. Lamparth, A. Herzog, M. Maggini, M. Prato, C. Corvaja, G. Scorrano, *J. Am Chem. Soc.*, **1997**, 119, 12896.

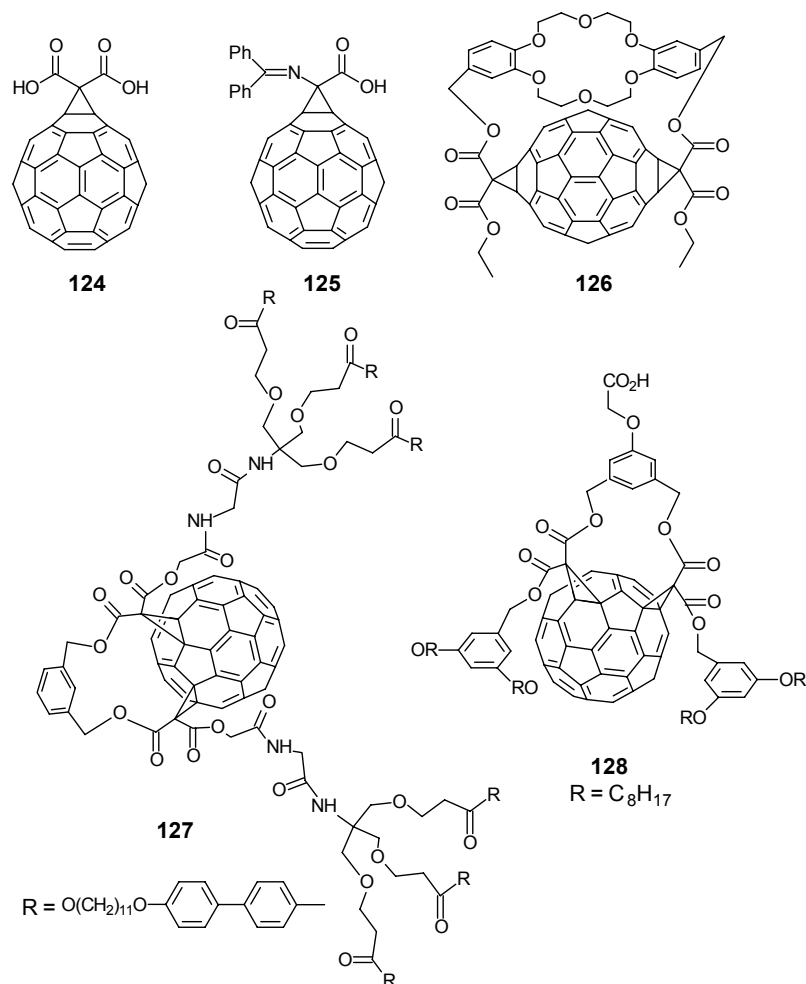


Figura 58. Organofullerenos preparados mediante reacción de Bingel.

El ácido malónico **124**^{223a} es, por ejemplo, una molécula de partida modelo para futuras modificaciones laterales, de cara a la mejora de solubilidades de fullerenos en agua.²²³ Una estructura muy curiosa es la **125**, que puede experimentar reacciones de apertura de anillo, dando derivados de glicina con un gran potencial para aplicaciones biológicas.²²⁴

223. (a) I. Lamparth, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1727; (b) C. F. Richardson, D. I. Schuster, S. R. Wilson, *Org. Lett.*, **2000**, 2, 1011.

224. G. A. Burley, P. A. Keller, S. G. Pyne, G. E. Ball, *Chem. Commun.*, **1998**, 2539.

Echegoyen, Diederich y col.²²⁵ publicaron la macrociclación regioselectiva de C_{60}^{225a} y C_{70}^{225b} con un bismalonato derivado de dibenzo[18]corona-6 que da lugar al isómero *trans-1* (**126**) como producto mayoritario, con un rendimiento mayor del 30 %. Experimentos de complejación con cationes metálicos muestran una gran influencia de estos cationes en los potenciales de reducción del [60]fullereno y, consecuentemente, este ha sido un método muy eficaz para la agregación de otros cromóforos orgánicos al fullereno, capaces de modificar sus propiedades electro o fotoquímicas.^{69,70,71}

En función de la naturaleza de los sustituyentes en las cadenas de los malonatos, otras de las aplicaciones de la reacción de Bingel son la preparación de materiales con propiedades de cristal líquido,²²⁶ como **127**,^{226a} o la síntesis de derivados con propiedades anfífilas, que puedan formar películas de Langmuir estables en una interfase aire-agua,²²⁷ como es el caso de estructuras derivadas de **128**.

No obstante, la adaptación más reciente de la molécula de fullereno es su incorporación en la química de dendrímeros.²²⁸ Varios grupos de investigación se han involucrado en la búsqueda de estructuras muy diferentes, que sean, por ejemplo, solubles en agua^{228a,b} o capaces de formar vesículas o membranas de modo análogo a los lípidos.^{228d,e}

1.2.2.3.1- Reacción retro-Bingel.

La mayoría de los metanofullerenos son estables en las condiciones de voltamperometría cíclica (VC). Sin embargo, una notable excepción fue publicada por Haddon, Wudl, y col.²²⁹ en la formación del monoanión del 1,2-metano[60]fullereno-61,61-dinitrilo, que experimenta la pérdida del anillo de ciclopropano de la esfera de carbono, para dar predominantemente C_{60} , en las condiciones de VC. También el grupo de Gross ha observado que los

225. (a) J. P. Bourgeois, L. Echegoyen, M. Fibbioli, E. Pretsch, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37, 2118; (b) M. J. Van Eis, R. J. Alvarado, L. Echegoyen, P. Seiler, F. Diederich, *Chem. Commun.*, **2000**, 1859.

226. (a) R. Deschenaux, M. Even, D. Guillon, *Chem. Commun.*, **1998**, 537; (b) N. Tirelli, F. Cardullo, T. Habicher, U. W. Suter, F. Diederich, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, **2000**, 193.

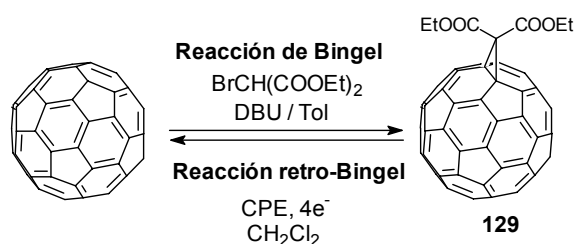
227. (a) J.-F. Nierengarten, C. Schall, J.-F. Nicoud, B. Heinrich, D. Guillon, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 5747; (b) D. Felder, J.-L. Gallani, D. Guillon, B. Heinrich, J.-F. Nicoud, J.-F. Nierengarten, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39, 201.

228. (a) M. Brettreich, A. Hirsch, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 2731; (b) J.-F. Nierengarten, D. Felder, J.-F. Nicoud, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 269; (c) A. Herzog, A. Hirsch, O. Vostrowsky, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 171; (d) M. Brettreich, S. Burghardt, C. Böttcher, T. Bayerl, S. Bayerl, A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39, 1845; (e) M. Hetzer, H. Clausen-Schaumann, S. Bayerl, T. M. Bayerl, X. Camps, O. Vostrowsky, A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 1962.

229. M. Keshavarz-K., B. Knight, R. C. Haddon, F. Wudl, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 52, 5149.

bis(metano)fullerenos con adición *cis*-2 presentan una segunda onda de reducción químicamente irreversible, lo que indica descomposición o evolución hacia otros productos.²³⁰

Recientemente, Echegoyen, Diederich y *col.*²³¹ han descubierto cómo la reacción de reducción electroquímica en aductos Bingel, conduce a la eliminación del anillo ciclopropánico y a la consecuente recuperación de C₆₀. Esta conversión se ha denominado reacción retro-Bingel.



Esquema 26

Se comprueba cómo la electrólisis a potencial controlado (CPE) del monoadducto **129**, en el segundo potencial de reducción, consume 4 electrones, y produce C₆₀ con un 80 % de rendimiento.

Posteriormente, en una CPE no tan exhaustiva, que comprende solamente dos electrones, se produce la migración de los anillos de ciclopropano por la superficie del C₆₀. Este espectacular reordenamiento fue observado para los regioisómeros del bismalonato **130** (Esquema 27).²³²

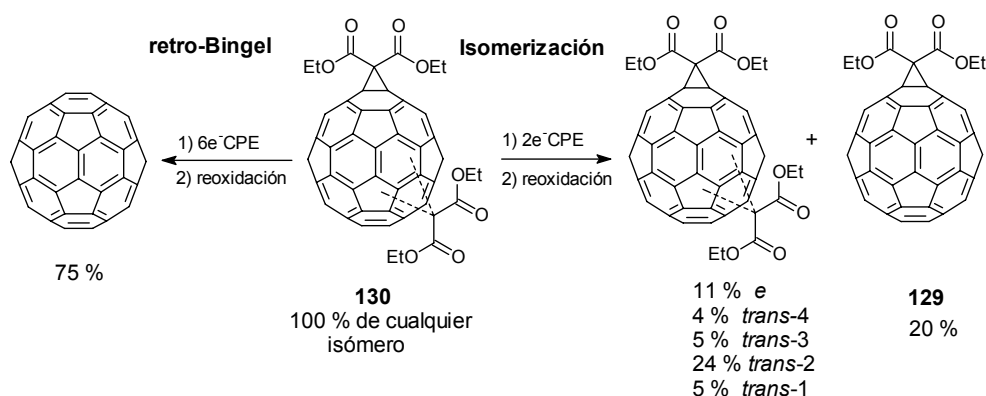
Empleando esta reacción electrolítica, la distribución de productos es la misma independientemente del bisadducto de partida, pero es diferente a la obtenida en una segunda adición Bingel al monoadducto. Por ejemplo, mediante síntesis Bingel, los aductos *trans*-1 y *trans*-2 se obtienen sólo con rendimientos relativos de un 2 y un 13 % respectivamente.^{31e} Sin embargo, mediante isomerización electrolítica, los rendimientos son un 10 % y un 48 %.²³² Así, este método resulta especialmente útil para la preparación de bisadductos que no son accesibles por otras vías. Si la

230. F. Cardullo, P. Seiler, L. Isaacs, J.-F. Nierengarten, R. F. Haldimann, F. Diederich, T. Mordasim-Denti, W. Thiel, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, *Helv. Chim. Acta*, **1997**, *80*, 343.

231. R. Kessinger, J. Crassous, A. Herrmann, M. Rüttimann, L. Echegoyen, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, 1919.

232. R. Kessinger, M. Gómez-López, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, L. Echegoyen, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 8545.

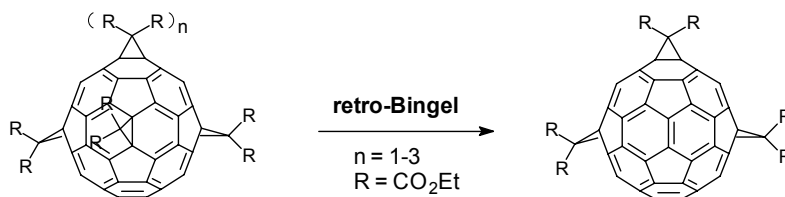
electrólisis no se detiene al transferir dos electrones, sino que se deja hasta que la corriente alcance el nivel elemental, el resultado en la reacción retro-Bingel es la eliminación de ambos restos orgánicos, para recuperar C_{60} con un 75 % de rendimiento (Esquema 27).²³¹



Esquema 27

Cuando se consideran los tris[di(etoxicarbonil)metano][60]fullerenos en procesos de CPE que comprenden dos electrones, hay una competencia entre la reacción retro-Bingel y la isomerización. Se obtiene una mezcla de mono, bis y trisaductos en todos los casos, y se pierden preferentemente uno o dos restos orgánicos. Adicionalmente, se logra obtener un nuevo trisaducto con la estructura [*trans*-4, *trans*-4, *trans*-4] hasta ahora nunca aislado.²³³

En el caso de la aplicación sistemática de esta reacción a tetra, penta y hexaaductos derivados de malonato, se obtienen fundamentalmente los trisaductos con un rendimiento próximo al 30 %. (Esquema 28).²³⁴



Esquema 28

Este es un excelente resultado para la preparación de grandes cantidades de aductos de ácidos trimalónicos basados en C_{60} , que han demostrado una importante

233. L. E. Echegoyen, F. D. Djojo, A. Hirsch, L. Echegoyen, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 4994.

234. N. S. Fender, B. Nuber, D. I. Schuster, S. R. Wilson, L. Echegoyen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, **2000**, 1924.

actividad neuroprotectora.²³⁵ Únicamente hay un ejemplo reciente en la literatura sobre la preparación selectiva de trisaductos,²³⁶ y la reacción retro-Bingel presenta una alternativa a los caminos convencionales. Mediante esta aproximación electroquímica, los isómeros que se obtienen en mayor proporción son el [*trans*-4, *trans*-2, *e*] y el [*trans*-3, *trans*-4, *e*]. Por otro lado, los tetraaductos que no se obtienen usualmente en reacciones tipo Bingel, son muy asequibles en estas condiciones electroquímicas, como consecuencia de la relativa estabilidad de sus dianiones.²³⁴

Esta reacción ha sido también empleada con éxito en la obtención de D₂-C₇₆²³¹ enantioméricamente puro, C_{2v}-C₇₈,²³⁷ D₂-C₈₄, D_{2d}-C₈₄ y de otro nuevo isómero de C₈₄.²³⁸ Además, puede ser muy adecuada en el protocolo de protección-desprotección para la síntesis de aductos no-Bingel, con un modo de adición inusual.²³⁹

El análisis de todos estos resultados experimentales, demuestra que las adiciones de malonato en precursores neutros son diferentes de aquellas que presentan aniones en su estructura, produciéndose una inversión de la reactividad y la introducción de un control termodinámico en la reacción. La disminución de la temperatura en estos procesos incrementa la proporción de isomerización frente a los productos retro-Bingel, pero reduce la reactividad global. Todas estas observaciones indican que los mecanismos que controlan estos dos procesos son muy complejos y la clave para su elucidación probablemente sea el aislamiento de los restos orgánicos que se eliminan en ellos.

Con el reciente descubrimiento por Diederich y *col.*²⁴⁰ de que la reacción retro-Bingel se produce también en condiciones químicas, se abre la posibilidad del uso de restos orgánicos tipo Bingel como grupos protectores y directores reversibles en la futura síntesis de multiaductos de fullereno que, de otra manera, no serían accesibles, resultando muy interesante la estabilidad, en estas condiciones, de grupos tan utilizados como las fulleropirrolidinas.

235. L. L. Dugan, D. M. Turetsky, C. Du, D. Lobner, M. Wheeler, C. R. Almlí, C. K.-F. Shen, T.-Y. Luh, D. W. Choi, T.-S. Lin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1997**, *94*, 9434.

236. G. Rapenne, J. Crassous, A. Collet, L. Echegoyen, F. Diederich, *Chem. Commun.*, **1999**, 1121.

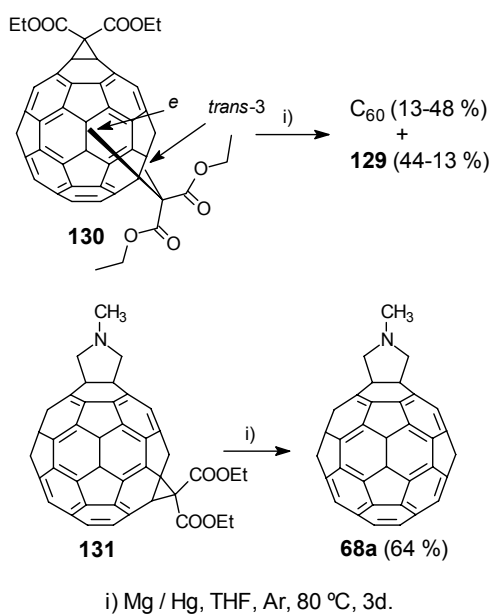
237. C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, A. Herrmann, M. Rüttimann, J. Crassous, F. Cardullo, L. Echegoyen, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 7860.

238. J. Crassous, J. Rivera, N. S. Fender, L. Shu, L. Echegoyen, C. Thilgen, A. Hermann, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, *38*, 1613.

239. R. Kessinger, N. S. Fender, L. E. Echegoyen, C. Thilgen, L. Echegoyen, F. Diederich, *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 2184.

240. N. N. P. Moonen, C. Thilgen, L. Echegoyen, F. Diederich, *Chem. Commun.*, **2000**, 335.

La reacción retro-Bingel se produce de forma química, con rendimientos de moderados a altos, en presencia de magnesio amalgamado con mercurio en THF. (Esquema 29).

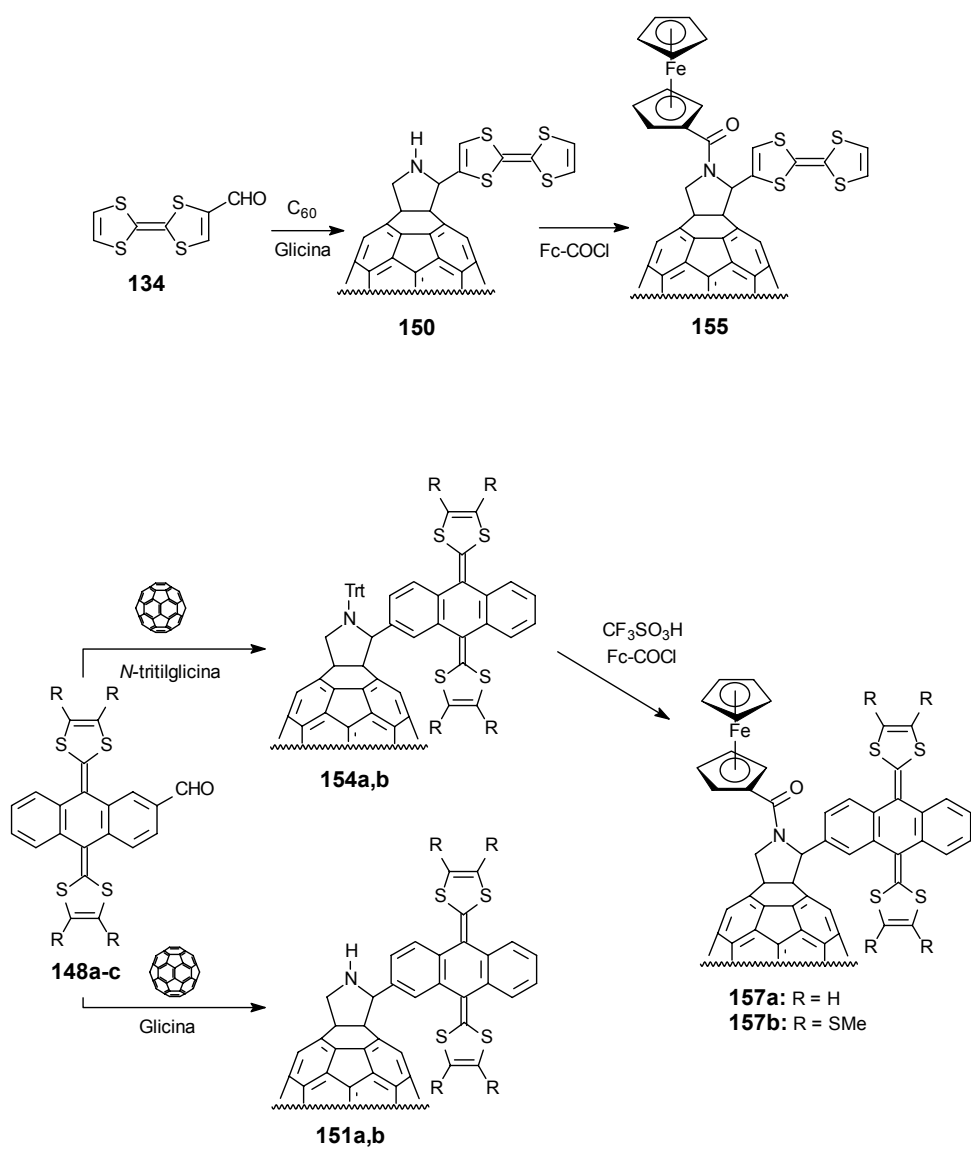


Esquema 29

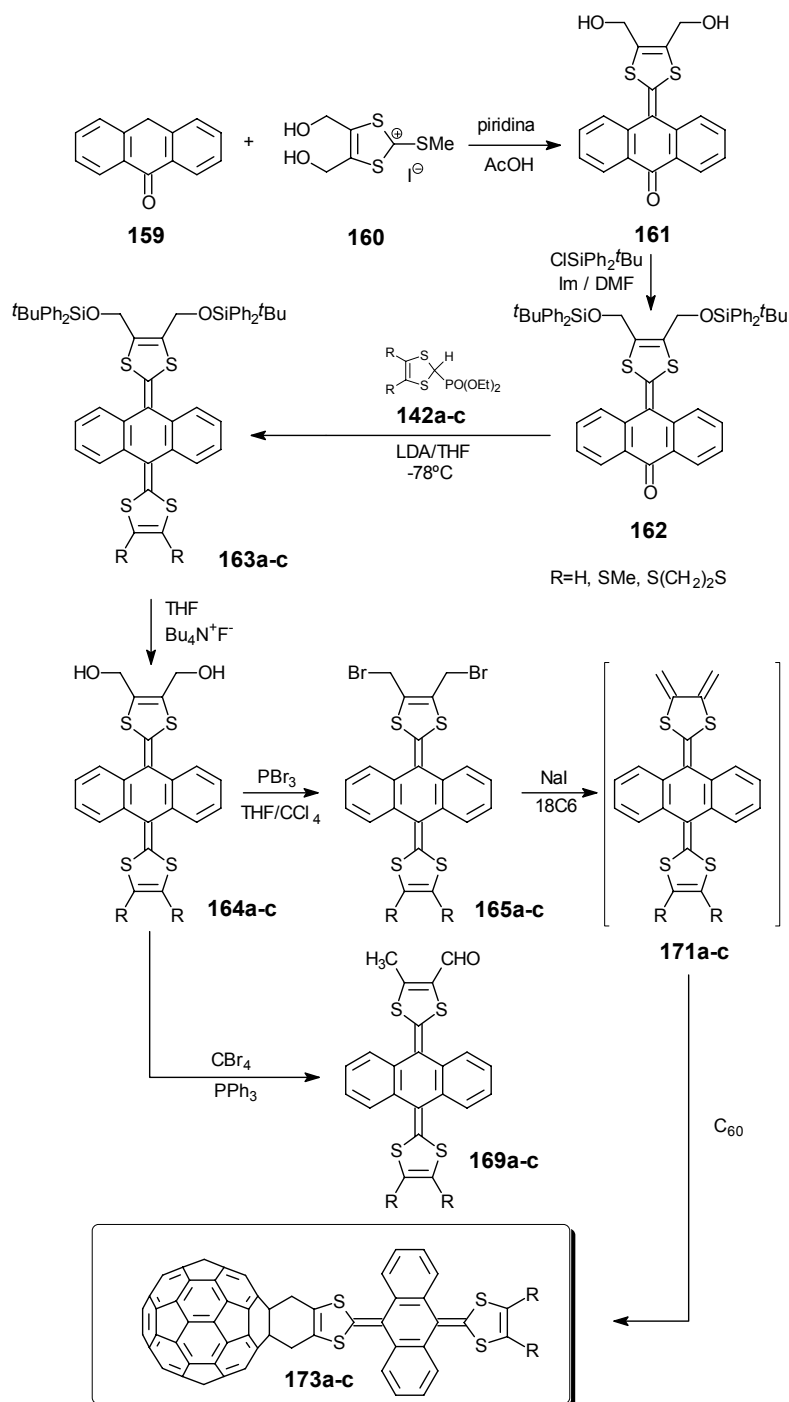
1.3. Exposición y Discusión de Resultados

Resumen Gráfico.

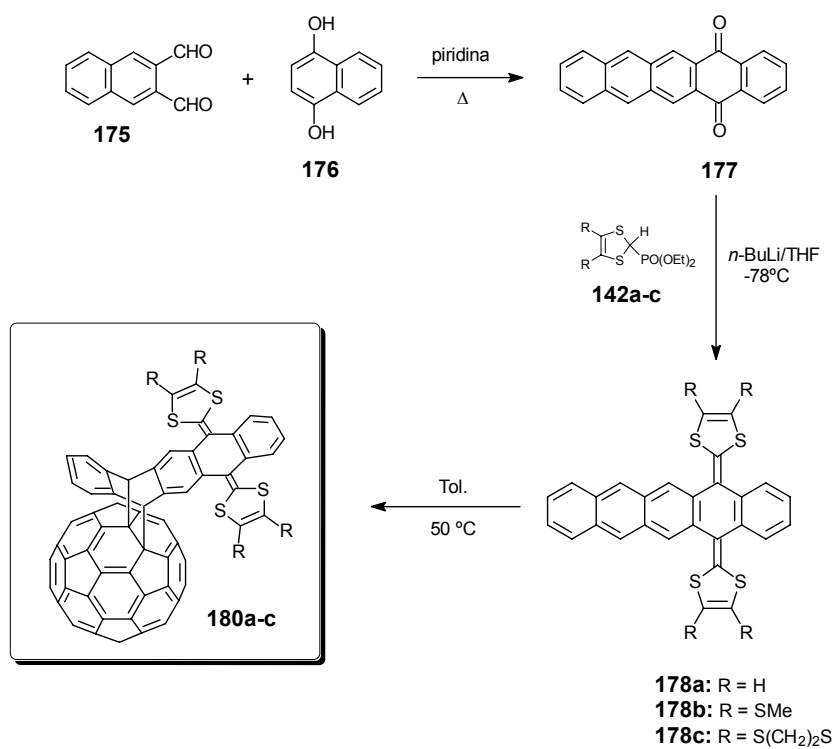
Síntesis de tríadas (dador)₂-aceptor mediante adición de iluros de azometino.



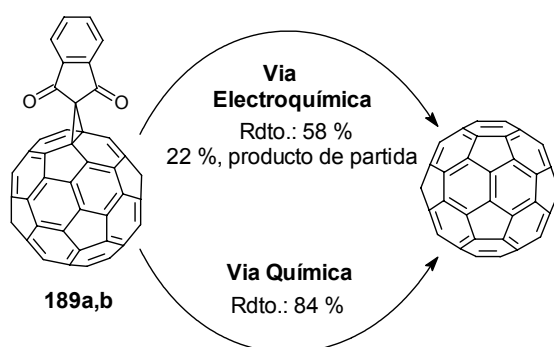
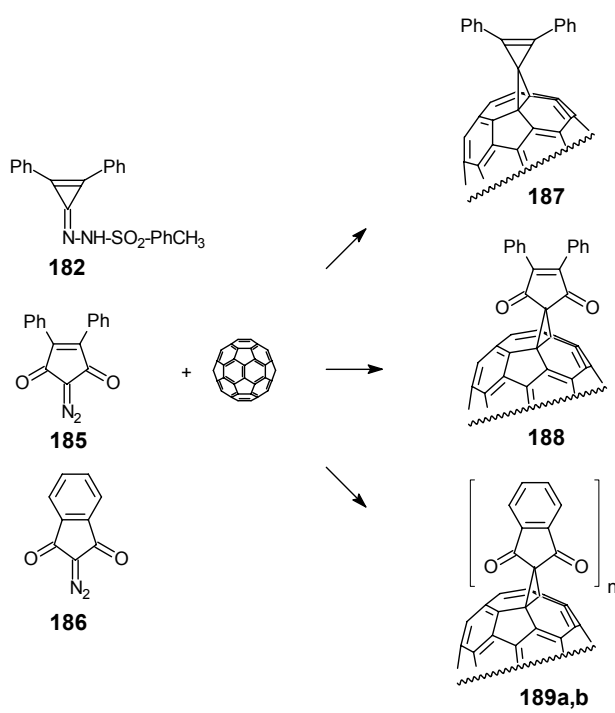
Síntesis de díadas con TTFs π -extendidos mediante cicloadición Diels-Alder de *o*-QDMs heterocíclicos.



Síntesis de díadas con TTFs π -extendidos mediante cicloadición Diels-Alder de derivados de antraceno.



Síntesis de organofullerenos mediante adición de diazocompuestos. Reacción retro-Bingel.



Como se ha mencionado en el apartado 1.2.1., el diseño y preparación de díadas que unen covalentemente grupos fuertemente electrodonadores a la superficie del C_{60} , es una aproximación muy válida a la fotosíntesis artificial y a las nuevas aplicaciones fotovoltaicas que permiten la transformación de energía solar en energía química.

Durante los últimos años, en nuestro grupo de investigación se ha desarrollado una estrategia dirigida a la preparación de sistemas dador-aceptor (D-A) basados en C_{60} , que consigan un notable incremento en el tiempo de vida del estado con separación de cargas ($D^{\bullet+}$ - $A^{\bullet-}$), generado tras irradiación luminosa. Esta metodología está fundamentada en el empleo de TTF y TTFs π -extendidos como unidades dadoras de electrones.

Las características distintivas de estos dadores, en lo que a procesos fotofísicos se refiere, son la ganancia de aromaticidad (TTF) o de aromaticidad y planaridad (TTFs π -extendidos) que experimentan cuando son sometidos a mecanismos de oxidación. Por tanto, proporcionan una enorme estabilidad al par radicalico de cargas separadas (véase 1.2.1.4.).

En este Capítulo se discutirá la síntesis y propiedades electroquímicas y fotofísicas de nuevas díadas y tríadas C_{60} -TTF. La obtención de estos derivados se ha llevado a cabo empleando dos de las reacciones de cicloadición más fructíferas en la química de fullerenos: cicloadición 1,3-dipolar de iluros de azometino y reacción de cicloadición Diels-Alder.

Alternativamente, la reacción de Bingel también ha sido empleada con éxito en la preparación de díadas en las que el C_{60} actúa como componente aceptor. El reciente descubrimiento de la reversibilidad de esta reacción en condiciones electroquímicas,²³¹ pone de manifiesto su utilidad como herramienta sintética en la funcionalización de fullerenos.

En concreto, en este Capítulo expondremos cómo esta reacción retro-Bingel se da en aductos quinónicos (no-Bingel) por primera vez. Además, consideraremos el enorme potencial que esto supone en el protocolo de protección-desprotección de la reactividad de fullerenos.

1.3.1.- SÍNTESIS DE SISTEMAS (DADOR)₂-ACEPTOR MEDIANTE ADICIÓN DE ILUROS DE AZOMETINO.

Como venimos mencionando a lo largo de esta Memoria, la síntesis de sistemas en los que un grupo dador de electrones se encuentra unido al [60]fullereno a través de un espaciador ha despertado un enorme interés, debido a las propiedades fotofísicas excepcionales del C₆₀, que suponen una nueva vía para el desarrollo de sistemas optoelectrónicos moleculares.

Las díadas y tríadas derivadas de fullereno pueden clasificarse según los tipos indicados en la Figura 59.¹⁷ De esta Figura se deduce que, en principio, hay tres diseños posibles para tríadas electroactivas. Las de estructura general C, se pueden observar en muchos ejemplos de publicación reciente.^{2,32,74,76,79,80} Sin embargo, la síntesis de organofullerenos con dos o más grupos dadores unidos simultáneamente al esqueleto de C₆₀ (Figura 59, D), es un estudio que aún no ha sido abordado en la química de fullerenos, debido a las dificultades que supone la separación de los 9 regioisómeros posibles.

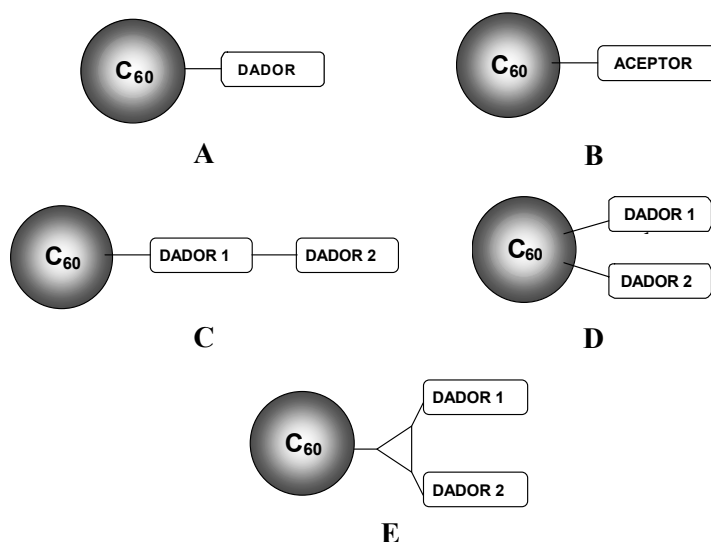


Figura 59. Diferentes díadas y tríadas con unidades dadoras y C₆₀.

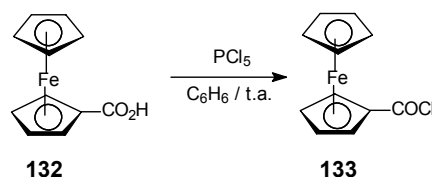
En este sentido, en nuestro grupo de investigación nos propusimos sintetizar nuevas tríadas de tipo E, en las que el fullereno se encuentra unido simultáneamente a dos fragmentos dadores de electrones presentes en la misma unidad de pirrolidina, evitándose así la formación de regioisómeros que se produciría si ambas estructuras dadoras estuviesen conectadas directamente al esqueleto de C₆₀ (Figura 59, E). Además, esta ruta sintética presenta la ventaja adicional de que la incorporación de un espaciador con más enlaces σ ralentizaría el proceso de recombinación de carga en procesos de TE.

Como unidades electrodadoras hemos escogido ferroceno, TTF o TTFs π -extendidos, ya que han demostrado ser excelentes candidatos en el diseño de díadas electroactivas C₆₀-dador.^{17,104,108,111}

1.3.1.1.- Síntesis de las subunidades dadoras.

Cloruro de ferrocencarbonilo.

La obtención del cloruro de ferrocencarbonilo **133**, necesario para su posterior reacción de unión al [60]fullereno, se ha llevado a cabo mediante el procedimiento descrito previamente en la bibliografía²⁴¹ (Esquema 30).

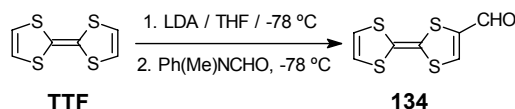


Esquema 30

El cloruro de ácido se obtiene fácilmente por reacción del ácido ferrocencarboxílico (**132**) disponible comercialmente, con pentacloruro de fósforo, con un rendimiento moderado (30 %).

Formiltetratíafulvaleno.

La síntesis de formil-TTF (**134**) fue descrita por primera vez por Green,²⁴² llevando a cabo la reacción de monolitio-TTF con dimetilformamida (DMF). Posteriormente, Garín, Bryce y *col.* estudiaron esta reacción en profundidad con una gran variedad de agentes formilantes, con el propósito de aumentar los rendimientos y optimizar el proceso de preparación de esta molécula.²⁴³ El empleo de *N*-metil-*N*-fenilformamida y una temperatura de reacción extremadamente baja (-78 °C), permitió la obtención de formil-TTF (**134**) con un rendimiento del 82 %, eliminando en estas condiciones la formación de bis, tris o tetralitio-TTFs intermedios (Esquema 31).



Esquema 31

241. A. M. Abeysekera, J. Grimshaw, S. D. Perera, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, **1990**, 1797.

242. C. Green, *J. Org. Chem.*, **1979**, 44, 1476.

243. J. Garín, J. Orduna, S. Uriel, A. J. Moore, M. R. Bryce, S. Wegener, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, *Synthesis*, **1994**, 489.

1.3.1.1.1.- Síntesis de fosfonatos de 1,3-ditíol.

El método más eficaz para obtener sistemas π -extendidos derivados de TTF consiste en la reacción de Wittig-Horner entre derivados carbonílicos y fosfonatos de 1,3-ditíol en presencia de una base fuerte.

La síntesis de estos fosfonatos se desarrolla a partir de tritioarbonatos, que se obtendrán de forma diferente según los distintos sustituyentes presentes en el anillo de 1,3-ditíol.

Así, la preparación de fosfonatos de 1,3-ditíol consta de dos etapas bien diferenciadas:

- 1.- Obtención de las correspondientes tionas.
- 2.- Transformación de éstas en fosfonatos de 1,3-ditíol.

i) Obtención de tionas.

Para la preparación de los distintos fosfonatos de 1,3-ditíol (**142a-c**) se han utilizado tres tionas diferentes (**138a-c**).

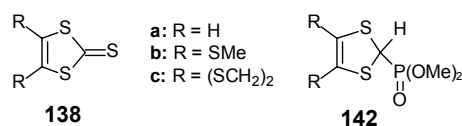
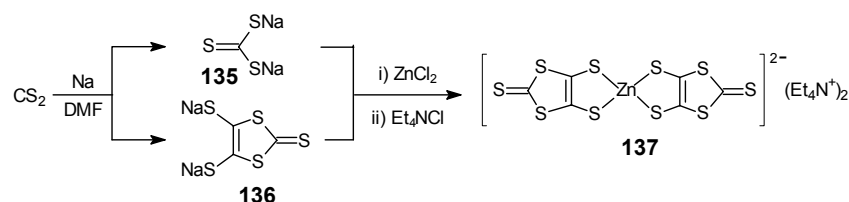


Figura 60. Tionas y fosfonatos sintetizados.

La tiona **138a**, en la que R=H, está disponible comercialmente, por lo que no es necesaria su síntesis.

Las dos tionas restantes, **138b** y **138c**, se obtienen por un camino de síntesis similar, en el que el primer paso consiste en la preparación del complejo de zinc **137**,²⁴⁴ obtenido por tratamiento de disulfuro de carbono (CS₂) con sodio en dimetilformamida (DMF), y posterior complejación con zinc (Zn²⁺) (Esquema 32).

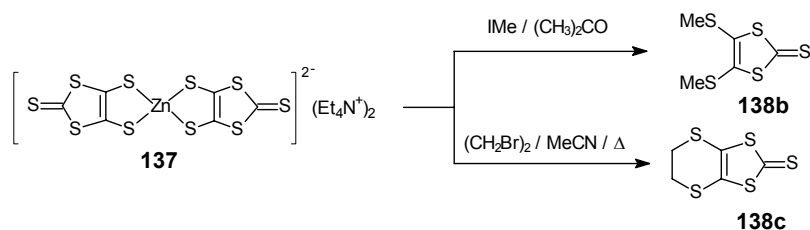


Esquema 32

244. G. Steimecke, H. J. Sieler, R. Kirmse, E. Hoyer, *Phosphorus & Sulfur*, **1979**, 7, 49.

La formación de este complejo es necesaria como método de purificación de la sal disódica **136**, que no puede ser usada directamente, debido a la formación del compuesto **135** como subproducto de reacción.

Una vez obtenido este complejo, la tiona se prepara por reacción directa de éste con el derivado halogenado correspondiente,²⁴⁴ tal y como se indica en el Esquema 33.

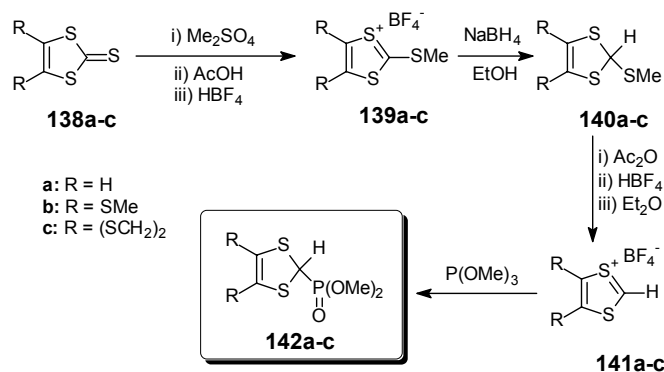


Esquema 33

Aunque ambas tionas (**138b** y **138c**) se consiguen siguiendo el mismo procedimiento experimental, la obtención de la tiona **138c** requiere el uso adicional de calefacción, lo que puede ser debido a la menor reactividad del dibromo derivado utilizado.

ii) Obtención de fosfonatos de 1,3-ditioi.

El método de síntesis utilizado en su obtención es el mismo en los tres casos:²⁴⁵



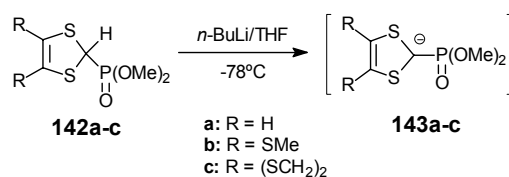
Esquema 34

Como muestra el Esquema 34, la preparación de estos compuestos (**142a-c**) requiere una secuencia sintética de cuatro pasos, que implican, sucesivamente:

245. M. R. Bryce, A. J. Moore, *Synthesis*, **1996**, 26.

metilación en el átomo de azufre, reducción, tratamiento con ácido tetrafluorbórico (HBF₄) y, finalmente, reacción con fosfito de trimetilo [P(OMe)₃].

El tratamiento posterior de estos fosfonatos de 1,3-ditiol con bases fuertes, generalmente con *n*-butillitio (*n*-BuLi), conduce a intermedios aniónicos muy reactivos (**143a-c**) debido a su antiaromaticidad (poseen ocho electrones π), por lo que su reacción posterior con compuestos carbonílicos es rápida y transcurre, en general, con rendimientos altos.^{245,246}



Esquema 35

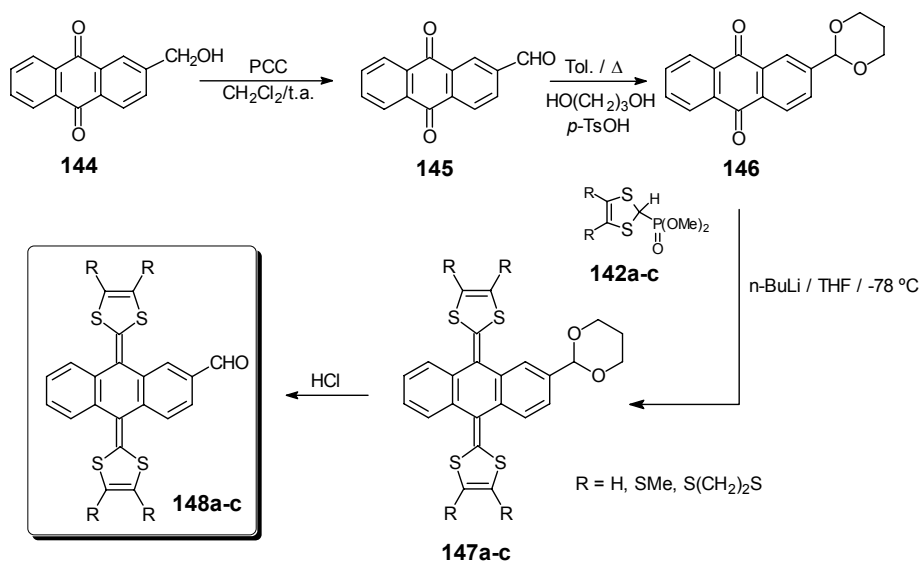
1.3.1.1.2.-Compuestos dadores formil sustituidos.

La extensión del sistema π se ha manifestado en los últimos años como uno de los métodos más interesantes para la obtención de sistemas derivados de moléculas con propiedades tantoceptoras como dadoras de electrones. En consecuencia, los compuestos quinónicos se han convertido en los principales precursores para la formación de este tipo de moléculas, constituyendo así uno de los métodos más generales para la obtención de sistemas electroactivos π -extendidos.^{111,246}

Por otro lado, la introducción de un grupo aceptor de electrones en la estructura de TTFs π -extendidos, permite acceder a un nuevo tipo de moléculas que contienen una subunidad dadora y otra aceptora conectadas a través del esqueleto rígido quinónico. Además, la incorporación del grupo aldehído, en este caso, proporciona una gran flexibilidad sintética, permitiendo la fácil introducción de otros grupos funcionales.

La síntesis de las estructuras **148a-c** consta de 4 pasos, de rendimientos muy elevados, tal y como se recoge en el Esquema 36.

246. M. R. Bryce, A. J. Moore, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **1991**, 157.



Esquema 36

El primer paso consiste en la síntesis de 2-formil-9,10-antraquinona (**145**) mediante oxidación de 2-hidroximetil-9,10-antraquinona (**144**), utilizando clorocromato de piridinio (PCC) como agente oxidante. La protección del grupo formilo de esta quinona es necesaria para evitar su condensación de Wittig-Horner en el siguiente paso de síntesis.

La síntesis de los compuestos dadores π -extendidos **147a-c** se ha llevado a cabo siguiendo el método descrito anteriormente por Bryce y *col.*^{243,247} para sistemas análogos más sencillos, y que consiste en la reacción de Wittig-Horner entre los diferentes fosfonatos de 1,3-ditiol (**142a-c**) y la quinona **146** en presencia de una base fuerte, generándose el anión **143a-c** que reacciona rápidamente con el sistema quinónico. La relación molar 1:4 (quinona:fosfonato) resulta ser la más adecuada en todos los casos para maximizar el rendimiento (89-92 %).

Finalmente, la reacción de los dadores π -extendidos **147a-c** con ácido clorhídrico concentrado, conduce a la desprotección del grupo aldehído en un tiempo aproximado de dos horas a temperatura ambiente.^{111a}

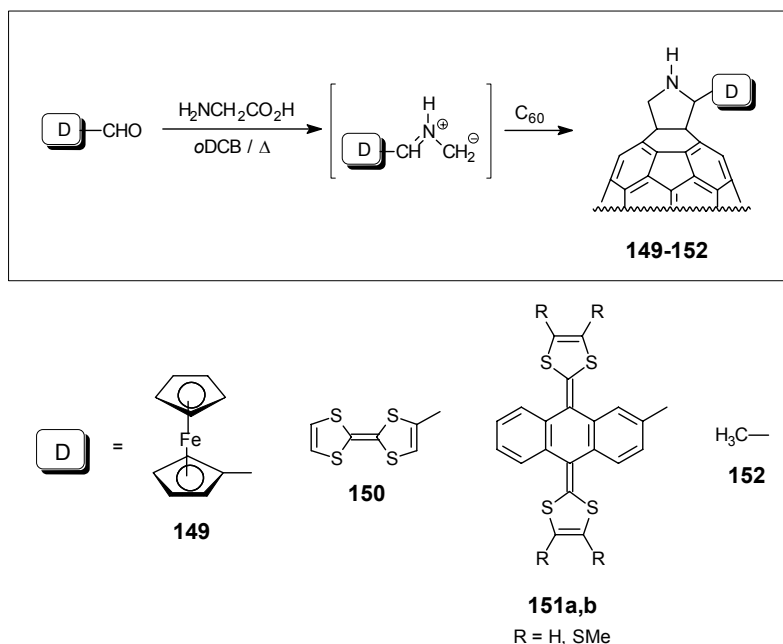
1.3.1.2- Síntesis de fulleropirrolidinas.

Para llevar a cabo la síntesis de los sistemas (D)₂-A propuestos, nos planteamos, inicialmente, una ruta sintética consistente en la obtención de

247. G. J. Marshallsay, M. R. Bryce, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 6847.

fulleropirrolidinas dadoras con el grupo amino libre, introduciendo después la otra subunidad dadora mediante reacción de acilación entre este derivado y el cloruro de ferrocencarbonilo sintetizado con anterioridad.

La ruta más directa para la obtención de las fulleropirrolidinas con un primer dador consistió en la reacción de cicloadición 1,3-dipolar entre C_{60} , el iluro de azometino, obtenido a partir de los aldehídos correspondientes, y glicina a reflujo de *o*-diclorobenceno (*o*-DCB), tal y como se indica en el Esquema 37.



Esquema 37

Estos aldehídos o bien son comerciales, o se han preparado siguiendo métodos previamente descritos en la literatura. El producto **152** se utilizará más adelante para la preparación de un sistema de referencia de cara a los estudios fotofísicos.

La evolución de las reacciones se siguió por cromatografía en capa fina, deteniéndolas en el momento en que se empieza a observar la formación de productos de adición múltiple al C_{60} .

La purificación de los productos obtenidos (**149-152**) se ha llevado a cabo mediante cromatografía en columna sobre sílica gel, separándose en primer lugar el C_{60} que queda sin reaccionar con una mezcla de disolventes ciclohexano/tolueno, y eluyendo después con tolueno el producto de cicloadición. A continuación, se realizaron tres lavados sucesivos con hexano, metanol y éter dietílico. Los

rendimientos obtenidos tras estos procedimientos de purificación son moderados (10-45 %).

La estructura de estos compuestos ha sido determinada utilizando las técnicas espectroscópicas y analíticas habituales. Así, en el espectro IRTF de todos estos derivados, se puede observar la banda intensa característica de los organofullerenos, en torno a 525 cm^{-1} (Figura 61).

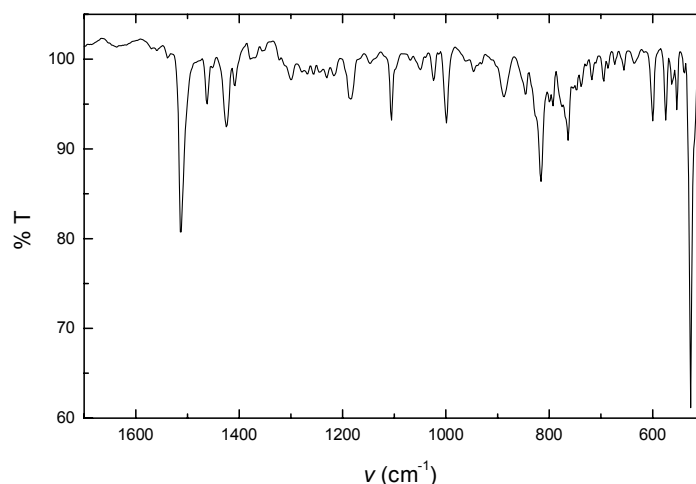


Figura 61. Espectro IRTF del compuesto **149** en pastilla de KBr.

En el espectro de ^1H -RMN de los derivados **149**, **150** y **152** aparecen dos dobletes a δ 5,14-4,72, con un acoplamiento geminal ($J = 12,0$ - $10,2$ Hz) y un singlete, también en este intervalo, excepto para el compuesto **152**, en el que éste resulta desdoblado por acoplamiento con el CH_3 vecino ($J = 6,0$ Hz). Todas estas señales corresponden al anillo de pirrolidina formado en el transcurso de la reacción. Para los compuestos **151a,b** estas señales aparecen como multipletes anchos debido a la existencia de isómeros conformacionales en equilibrio (véase 1.3.1.6.).

En cuanto a los espectros de ^{13}C -RMN, hay que señalar que no pudieron ser registrados para los derivados **151a,b** debido a su extremada insolubilidad. Tal y como cabría esperar, los espectros de ^{13}C -RMN registrados para el resto de los compuestos permiten confirmar que la unión del resto orgánico al [60]fullereno es [6,6], ya que aparecen las 4 señales correspondientes a los carbonos sp^3 presentes en la molécula en el intervalo 80-61 ppm, según está descrito para otros derivados referibles^{31k} (Figura 62).

La estructura de fulleropirrolidinas se confirma también con los espectros UV-vis en los que se observa la banda de absorción débil característica de 1,2-dihidrofullerenos a 430-436 nm, aunque enmascarada en parte para el caso de

151a,b por la absorción de los TTFs π -extendidos en esta zona. En el caso de los compuestos **150** y **151a,b** a pesar del carácter fuertemente dador del fragmento de TTF y TTF π -extendido, no se observan bandas que pudieran ser asignadas a un proceso de transferencia de carga.

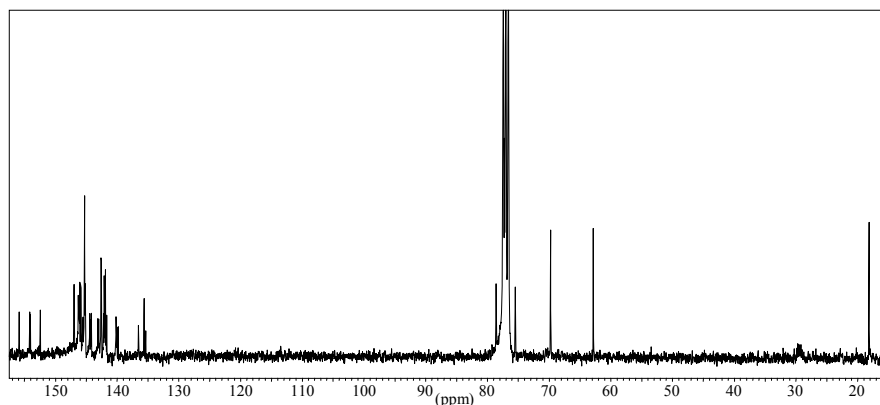


Figura 62. Espectro ^{13}C -RMN para el compuesto **152** en CDCl_3 .

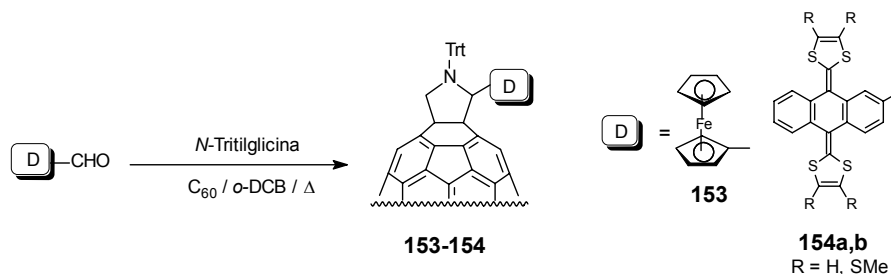
1.3.1.3.- Síntesis de fulleropirrolidinas protegidas.

En la preparación de los productos **149** y **151a,b** se observa cómo junto con la díada deseada se forman otros muchos productos, el seguimiento de la evolución de la reacción por cromatografía en placa fina muestra una transformación muy poco limpia. Este hecho ha sido observado en otros derivados no sustituidos en el nitrógeno, y se debe, probablemente, a que las aminas pueden dar adiciones posteriores al C_{60} .^{117,125}

En consecuencia, se siguió una ruta alternativa consistente en la obtención de derivados dadores en los que el nitrógeno se encuentra protegido, de forma que no sea necesario aislar las fulleropirrolidinas intermedias.

Así, se llevó a cabo la síntesis de los derivados **153** y **154a,b** sometiendo a reflujo de *o*-diclorobenceno una mezcla del aldehído correspondiente, *N*-tritolilicina y C_{60} (Esquema 38).

Los rendimientos obtenidos de la reacción fueron buenos, 36-63 % (77-93 %, basado en el C_{60} recuperado), después de purificar la mezcla de reacción mediante cromatografía de columna. Además, la reacción transcurre sin la formación de subproductos adicionales y la introducción del grupo tritilo incrementa la solubilidad en el caso de los productos **154a,b**, de tal forma que ahora sí es posible registrar sus espectros de ^{13}C -RMN.



Esquema 38

La determinación estructural de las nuevas fulleropirrolidinas protegidas sintetizadas mediante esta metodología (**153** y **154a,b**), se ha llevado a cabo mediante las técnicas espectroscópicas habituales. En la Tabla 2 se recogen los datos de ^1H -RMN de estos derivados.

Tabla 2. Datos de ^1H -RMN para los cicloaductos **153** y **154a,b**.

Compuesto	pirrolidina (δ)	Resto orgánico (δ)
153	4,90, d, 1H, $J = 10,8$ Hz	4,23-4,25, m, 3H 4,35-4,45, m, 4H
	5,06, d, 1H, $J = 10,8$ Hz	4,49-4,54, m, 1H 4,56-4,61, m, 1H
	5,61, s, 1H	7,30, s ancho, 15H
154a	4,84-4,90, m, 1H	6,16, 6,18, 6,23, 6,26, 4s, 4H
	5,06-5,12, m, 1H	7,10-7,45, m, 15H
	5,77-5,83, m, 1H	7,61-7,63, m, 3H 7,67-7,69, m, 3H
154b		8,05, s, 1H
	4,86-4,90, m, 1H	2,30, 2,35, 2,36, 2,37, 4s, 12H
	5,07-5,12, m, 1H	7,25-7,54, m, 15H
	5,80-5,82, m, 1H	7,68-7,69, m, 2H 7,73-7,76, m, 2H
		7,88, s, 2H 7,97, s, 1H

En los espectros de ^1H -RMN de estos compuestos aparecen las señales características del anillo de pirrolidina. En el caso de **154a,b** éstas son anchas debido, probablemente, a la presencia de un equilibrio conformacional entre los isómeros **A** y **B** (véase Figura 69). Aun realizando los experimentos a mayor temperatura, no se consiguió una resolución mejor.

Los espectros de ^{13}C -RMN de estos compuestos muestran un gran número de señales, que confirman la falta de simetría para las estructuras. Por ejemplo, para el compuesto **154a** se observan 76 señales de carbonos aromáticos, aparte de las que aparecen a δ 77,8, 72,5, 62,9 y 61,6, correspondientes a los carbonos sp^3 del anillo de pirrolidina y a los de la unión [6,6] del C_{60} .

Los espectros electrónicos de las díadas **154a,b** presentan una banda ancha a 436-434 nm (Figura 63), la cual puede corresponder al fragmento dador. Dicha banda ocultaría la banda típica de 1,2-dihidrofullerenos a 430 nm. Las bandas adicionales a 632 y 701 nm que se observan en el espectro UV-vis de **154b** son también características de organofullerenos.

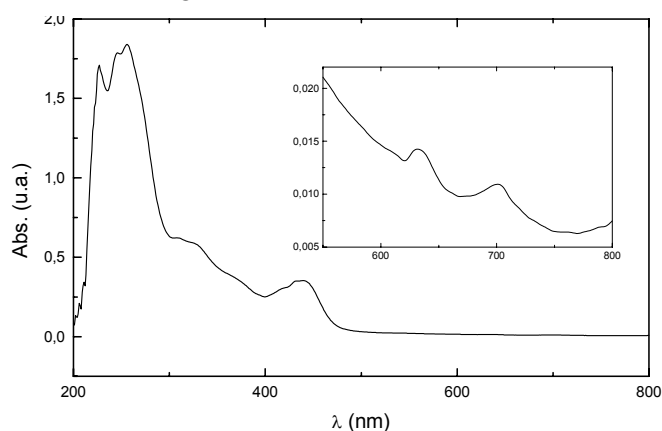
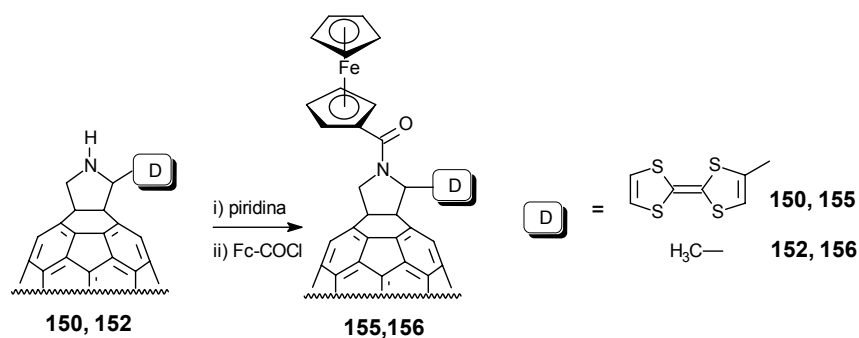


Figura 63. Espectro UV-vis de la díada **154b**.

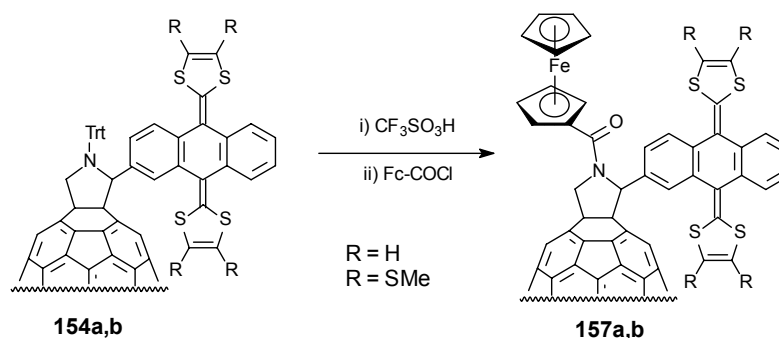
1.3.1.4.- Síntesis de sistemas D-A y $(\text{D})_2\text{-A}$ a partir de fulleropirrolidinas y fulleropirrolidinas protegidas.

El tratamiento de los productos **150** ó **152** en medio básico, con un exceso de cloruro de ácido ferrocencarboxílico (**133**) previamente sintetizado, conduce a los productos deseados **155** y **156**, como se muestra en el Esquema 39.



Esquema 39

Por otro lado, la desprotección de los derivados **154a,b** empleando ácido trifluorometanosulfónico conduce a la precipitación de la sal de amonio cuaternario correspondiente. Las fulleropirrolidinas intermedias se generan por tratamiento con un exceso de piridina y 4-dimetilaminopiridina y son funcionalizadas *in situ*, haciéndolas reaccionar con un exceso del cloruro de ácido **133** (Esquema 40).



Esquema 40

Las estructuras de estos compuestos han sido caracterizadas mediante las técnicas espectroscópicas de ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, UV-vis e IRTF, así como por espectrometría de masas (FAB).

En el espectro de ^1H -RMN de estos derivados son características las señales correspondientes al anillo de pirrolidina; por ejemplo, para el compuesto **155** aparece un singlete a δ 7,21 seguido de dos dobletes a δ 6,23 y 5,57 ($J = 12$ Hz, hidrógenos geminales). En esta estructura el incremento de la temperatura al registrar el espectro de ^1H -RMN mejora notablemente la definición de las señales (Figura 64).

A pesar de que el fragmento de TTF se caracteriza por su planaridad, la disposición relativa del carbonilo con respecto al C_{60} parece ser la responsable de algún tipo de equilibrio conformacional.

Para las tríadas **157a,b** existen varias conformaciones, como veremos más adelante, según la disposición que adoptan los anillos de 1,3-ditio con respecto al esqueleto central de antraceno, que provoca el ensanchamiento de las señales en el espectro de ^1H -RMN. Ni siquiera el registro de los experimentos a temperatura variable proporciona una determinación más clara de las mismas.

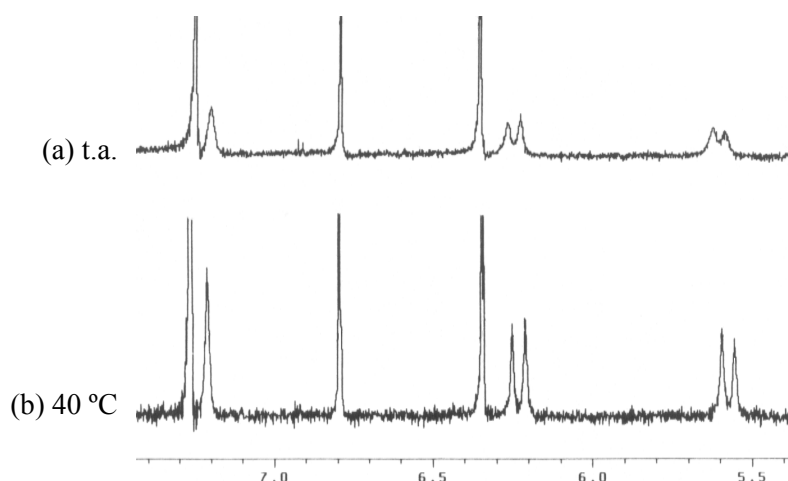


Figura 64. Espectros de ^1H -RMN para **155** a temperatura variable: (a) temperatura ambiente, (b) 40 °C en CDCl_3 ; δ en ppm.

Los espectros UV-vis de los derivados **155**, **156** y **157a,b** muestran la presencia de una banda de absorción débil, en torno a 430 nm, característica de dihidrofullerenos, confirmandose así la formación del isómero [6,6] (Figura 65).

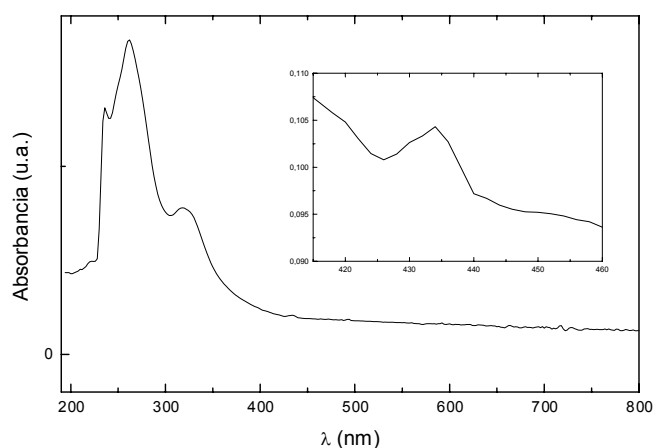


Figura 65. Espectro UV-vis para la tríada **155**.

Finalmente, los espectros de ^{13}C -RMN de las nuevas tríadas muestran los carbonos sp^3 del C_{60} en el intervalo δ 83,3-77,2 y δ 77,2-75,7; además, el gran número de señales en la zona aromática pone de manifiesto la falta de simetría de las moléculas.

1.3.1.5.- Estudio electroquímico.

Para determinar las propiedades electroquímicas de estos nuevos derivados de C_{60} , se llevó a cabo el estudio de sus propiedades redox mediante voltamperometría cíclica. Las medidas se realizaron utilizando un electrodo de carbono vitrificado (GCE) como electrodo de trabajo, uno de calomelanos saturado (SCE) como electrodo de referencia, $Bu_4N^+ClO_4^-$ (0,1 M) como electrolito soporte y una mezcla tolueno/ CH_3CN (4/1) como disolvente.

1.3.1.5.1.- Estudio electroquímico de fulleropirrolidinas y fulleropirrolidinas protegidas intermedias.

En la Tabla 3 aparecen recogidos los valores de potencial obtenidos para los compuestos **149-154**, junto con los datos de C_{60} , ferroceno, TTF, y **158** como compuestos de referencia.

En la voltamperometría cíclica de estas díadas pueden observarse 4 ondas de reducción correspondientes al fragmento de C_{60} , desplazadas catódicamente respecto al propio C_{60} . Este comportamiento puede justificarse considerando que en la funcionalización del [60]fullereno se produce la saturación de un doble enlace del mismo, lo que provoca un aumento de la energía del LUMO del organofullereno resultante.^{106,248}

Respecto a los procesos de oxidación, puede observarse para los productos **149** y **153**, que portan como fragmento dador ferroceno, la presencia de una onda reversible, que no parece afectarse por la proximidad de la esfera de C_{60} o la sustitución en el nitrógeno de la pirrolidina (Figura 66).

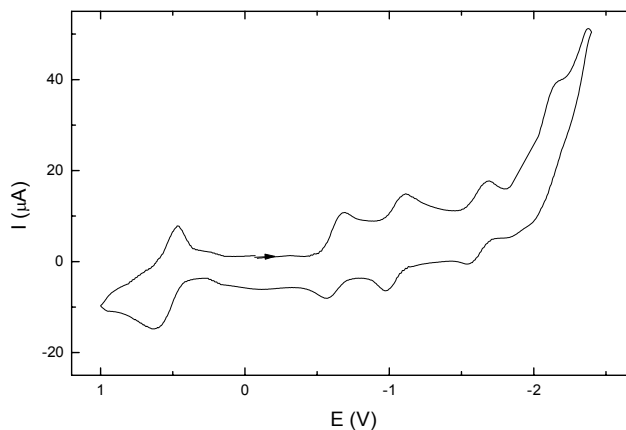
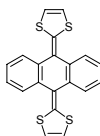
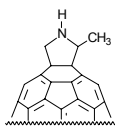
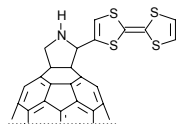
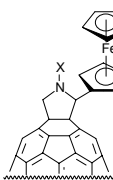
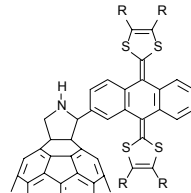
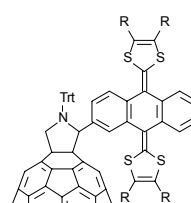


Figura 66. Voltamperometría cíclica del compuesto **149**.

248. J. Chlisturnoff, D. Cliffl, A. J. Bard, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, H. S. Nalwa (Ed.) John Wiley & Sons Ltd., **1997**.

Tabla 3. Potenciales redox de los nuevos sistemas C_{60} -Dador 149-154.

Compuesto ^a	E ¹ _{ox}	E ² _{ox}	E ¹ _{red}	E ² _{red}	E ³ _{red}	E ⁴ _{red}	
C ₆₀	—	—	-0,60	-1,07	-1,64	-1,93	
Ferroceno	0,62	—	—	—	—	—	
TTF	0,37	0,70	—	—	—	—	
 158 ^b	0,45	—	—	—	—	—	
 152	—	—	-0,66	-1,11	-1,71	-2,19	
 150	0,51	0,87	-0,65	-1,08	-1,65	-2,12	
	149: X = H 153: X = Trt	0,63 0,63	— —	-0,68 -0,69	-1,11 -1,11	-1,69 -1,69	-2,15 -2,23
	151a: R = H 151b: R = SMe	0,52 0,66	— —	-0,66 -0,63	-1,10 -1,08	-1,68 -1,67	-2,15 -2,11
	154a: R = H 154b: R = SMe	0,57 0,66	— —	-0,67 -0,63	-1,10 -1,08	-1,68 -1,68	-2,15 -1,99

^a En V vs SCE; GCE; $Bu_4N^+ClO_4^-$ (0,1 M); Tol/MeCN (4/1); 200 mV/s; ^b En V vs SCE; GCE; $Bu_4N^+ClO_4^-$ (0,1 M); CH_2Cl_2 ; 200 mV/s.

El voltamperograma de **150** muestra, como era de esperar, la presencia de dos ondas de oxidación reversibles, correspondientes a la formación del catión-radical y dicatión del fragmento de TTF. Adicionalmente, la presencia en esta estructura de un grupo aceptor de electrones como es el C_{60} , provoca un desplazamiento de estos potenciales a valores más positivos (Figura 67).

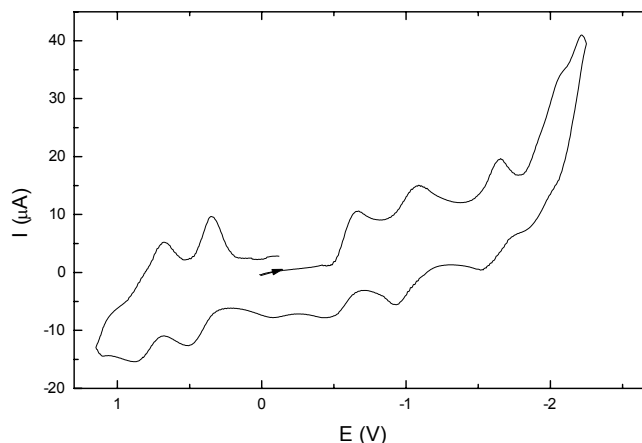


Figura 67. Voltamperograma cíclico del compuesto **150**.

Por último, los compuestos **151a,b** y **154a,b** presentan un comportamiento análogo al descrito para otros sistemas π -extendidos derivados de TTF, es decir, aparece una única onda de oxidación, correspondiente a dos electrones y que conduce a la formación del dicatión en una estructura quinónica y plana muy estabilizada.¹⁰⁹

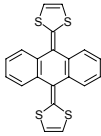
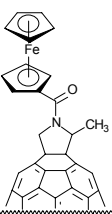
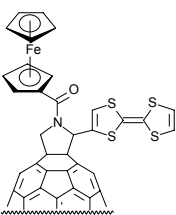
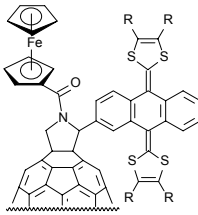
Asimismo, se confirma el comportamiento general en estos sistemas dadores respecto a la sustitución en los anillos de 1,3-ditiol (la disminución de la capacidad dadora de electrones al sustituir H por SMe).²⁴⁶

Es interesante destacar el hecho de que el voltamperograma de estas díadas indica la presencia de ambos fragmentos (dador y aceptor) inalterados, sin que se observe una interacción electrónica significativa entre ambos.

1.3.1.5.2.- Estudio electroquímico de los sistemas $(D)_2-A$.

Para determinar las características redox de estos nuevos sistemas $(D)_2-A$ derivados de C_{60} , se ha realizado su estudio electroquímico mediante voltamperometría cíclica. Las condiciones experimentales se recogen junto con los datos obtenidos para los potenciales de oxidación y reducción de los compuestos preparados en la Tabla 4.

Tabla 4. Potenciales redox de las nuevas tríadas **155** y **157a,b** y del sistema de referencia **156**.

Compuesto ^a	E ¹ _{ox}	E ² _{ox}	E ¹ _{red}	E ² _{red}	E ³ _{red}	E ⁴ _{red}
C₆₀	—	—	-0,60	-1,07	-1,64	-1,93
Ferroceno	0,62	—	—	—	—	—
TTF	0,37	0,70	—	—	—	—
 158^b	0,45	—	—	—	—	—
 156	0,77	—	-0,64	-1,03	-1,64	-2,16
 155	0,49	0,73 ^c	-0,62	-1,25	-1,65	-1,96
 157a: R = H 157b: R = SMe	0,55 0,70 ^d	0,75 ^c	-0,63 -0,66	-1,07 -1,06	-1,64 -1,64	-2,14 -2,06

^a En V vs SCE; GCE; Bu₄N⁺ClO₄⁻ (0,1 M); Tol/MeCN (4/1); 200 mV/s; ^b En V vs SCE; GCE; Bu₄N⁺ClO₄⁻ (0,1 M); CH₂Cl₂; 200 mV/s; ^c Onda ancha que comprende 2e⁻; ^d Onda ancha que comprende 3e⁻.

Estas tríadas que contienen ferroceno y TTF (**155**) o TTFs π -extendidos (**157a,b**) muestran la presencia de 4 ondas de reducción que se corresponden con las 4 primeras reducciones del C₆₀. Como ya hemos comentado, todas ellas se

encuentran desplazadas hacia potenciales ligeramente más negativos que para el C_{60} sin sustituir. La saturación de un doble enlace $C=C$ del C_{60} es la responsable del aumento de la energía del LUMO y, por tanto, del desplazamiento catódico observado.²⁴⁸

En la región de oxidación, para el caso de la tríada **155**, se observa la presencia de dos ondas. La primera, una onda de oxidación reversible, que aparece a 0,49 V, se corresponde con la formación del catión radical de la unidad de TTF. La segunda oxidación, a 0,73 V, es mucho más ancha y parece comprender a la segunda oxidación del TTF, así como a la oxidación de la unidad de ferroceno (Tabla 4).

En contraste con las dos ondas de oxidación de un electrón del TTF, en el caso de TTFs π -extendidos se observa una única onda de oxidación que implica un proceso de dos electrones.¹⁰⁹ Así, la tríada **157a** muestra dos ondas de oxidación a 0,55 V ($2e^-$) y 0,75 V ($1e^-$), mientras que para **157b**, solamente se observa una onda de oxidación ancha, que debe corresponder a $3e^-$ (Figura 68). Este desplazamiento anódico, refleja el resultado de la sustitución en los anillos de 1,3-ditiol. En efecto, la introducción de grupos SME conduce a sistemas dadores más débiles que el propio TTF.

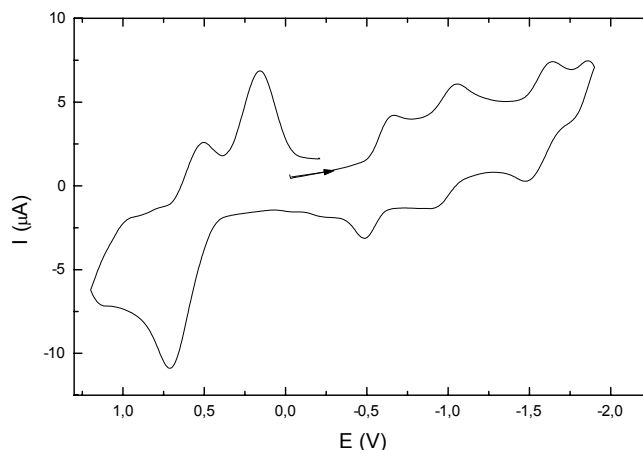


Figura 68. Voltamperometría cíclica del compuesto **157b**.

En la Figura 68, si consideramos la reducción de las especies oxidadas, puede observarse el proceso reversible correspondiente al ferroceno a 0,50 V y la reducción cuasirreversible del dador π -extendido a 0,16 V. La separación completa de estos 3 procesos de oxidación en dos ondas no ha sido posible. Ni tan siquiera en sistemas preparados recientemente en nuestro grupo de investigación, en los que ambas estructuras dadoras se encuentran conectadas directamente sin la unidad de C_{60} (que disminuye la solubilidad en la mayoría de los disolventes orgánicos

convencionales) y empleando diferentes velocidades de barrido, temperaturas o electrodos de trabajo.²⁴⁹

Así pues, los voltamperogramas de las tríadas **155** y **157a,b** permiten observar la presencia de los sistemas electroactivos dadores (ferroceno, TTF y TTFs π -extendidos) y C₆₀ (aceptor) presentes en la molécula, sin que aparentemente se observe una interacción entre ellos en el estado fundamental.

1.3.1.6.- Geometría y estructura electrónica.

Aunque la estructura de estos compuestos no ha podido ser determinada mediante difracción de rayos-X, dada la gran dificultad para obtener cristales válidos para dicho estudio, la estructura de algunos compuestos representativos sí ha sido determinada mediante cálculos teóricos semiempíricos (PM3) y de mecánica molecular (MM⁺)

La geometría obtenida empleando el método PM3 para el nuevo organofullereno **154a** está recogida en la Figura 69.

En principio, la presencia del anillo de pirrolidina unido covalentemente al sistema dador, puede dar lugar a dos conformeros, los cuales se diferencian en la orientación de los anillos de 1,3-ditiol respecto al C₆₀ (hacia arriba y hacia abajo). Los cálculos teóricos predicen que la conformación **A** es 3,49 Kcal/mol más estable que la **B**.

En cualquier caso, los datos teóricos revelan que la geometría del dador está muy distorsionada, como consecuencia de la fuerte interacción estérica existente entre los átomos de azufre de los anillos de 1,3-ditiol y los hidrógenos en posición *peri* del esqueleto hidrocarbonado. Como ya se ha explicado en los Antecedentes de este primer Capítulo, el fragmento dador disminuye estas interacciones adoptando una geometría de tipo “mariposa”. La desviación de la planaridad de esta estructura está determinada por los ángulos α y γ . El ángulo α , corresponde al ángulo formado por las “alas de la mariposa” (ángulo diedro C2-C1-C4-C5); mientras que γ corresponde al ángulo existente entre las unidades de 1,3-ditiol y el plano C2-C3-C5-C6 (ángulo diedro C7-C2-C6-C5).

Los valores de α y γ obtenidos teóricamente son 140,9° y 33,3°, respectivamente; estos valores coinciden muy bien con los descritos mediante difracción de rayos-X para sistemas dadores análogos ($\gamma=34,9^\circ$).^{109b,250}

249. S.-G. Liu, I. Pérez, N. Martín, L. Echegoyen, *J. Org. Chem.*, aceptado para su publicación.

250. M. R. Bryce, M. A. Coffin, M. B. Husrthouse, A. I. Karaulov, K. Müllen, H. Schiech, *Tetrahedron Lett.*, **1991**, 32, 6029.

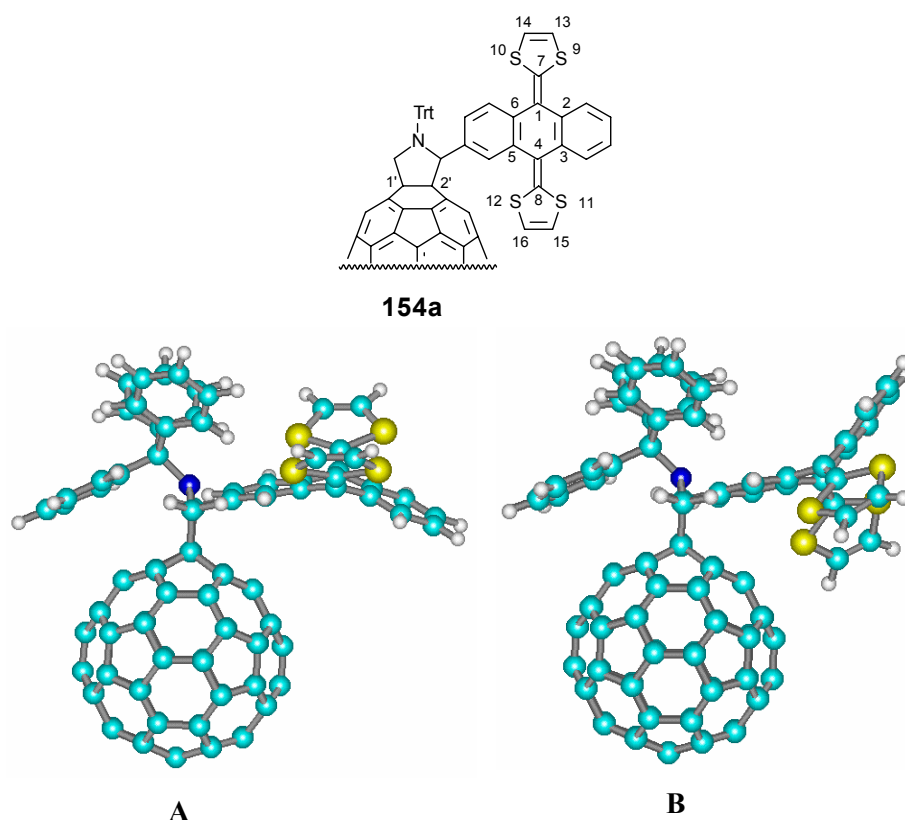


Figura 69. Conformaciones de mínima energía (**A** y **B**) calculadas para la díada **154a**. La numeración arbitraria utilizada en el texto se representa en la parte superior de la Figura.

Para el caso de la conformación **B**, en la que los anillos de 1,3-ditiol estarían más próximos al esqueleto de C_{60} , la distancia más corta es de 3,82 Å. Esta distancia es demasiado larga como para que pueda observarse una posible transferencia de carga *intramolecular*. Esta predicción justificaría los resultados obtenidos en los espectros electrónicos de estas díadas, de tal forma que éstas no presentan una banda de baja energía correspondiente a una transferencia electrónica entre el HOMO (-7,98 eV), que estaría localizado en el fragmento dador, y el LUMO (-2,72 eV), el cual residiría en la subunidad aceptora (C_{60}).

Por otro lado, la geometría del dador es tal, que da lugar a una cavidad cuya distancia entre los carbonos más alejados de los anillos de 1,3-ditiol (C14-C15) es de 10,0 Å, distancia que es mayor que el diámetro del C_{60} (7,1 Å).²⁵¹ Estas

251. J. M. Hawkins, A. Meyer, T. A. Lewis, S. Loren, F. J. Hollander, *Science*, **1991**, 252, 312.

características geométricas podrían conducir a una interacción de transferencia de carga y/o de Van der Waals, tal y como ha sido descrito por Kräutler y col.,²¹⁶ así como para otros CTCs entre C₆₀ y diferentes dímeros de TTF.²⁵²

Por último, la distancia de enlace calculada para C1-C2 (1,578 Å), es prácticamente idéntica a la descrita por difracción de rayos-X para otros organofullerenos referibles (1,576 Å).²⁵³

La geometría del compuesto **157a** también ha sido determinada mediante cálculos de mecánica molecular (MM⁺). En principio, son posibles 4 isómeros conformacionales para cada estructura, dependiendo de la orientación de los anillos de 1,3-ditioi (hacia arriba o hacia abajo) y de la posición del grupo carbonilo (hacia el interior o hacia el exterior). En la Figura 70 se representa la conformación más estable de la tríada **157a** que tiene los anillos de 1,3-ditioi situados por debajo del plano medio del fragmento de TTF π -extendido. Esta conformación se encuentra aproximadamente unas 7 Kcal/mol más estabilizada que el resto de las estructuras calculadas.

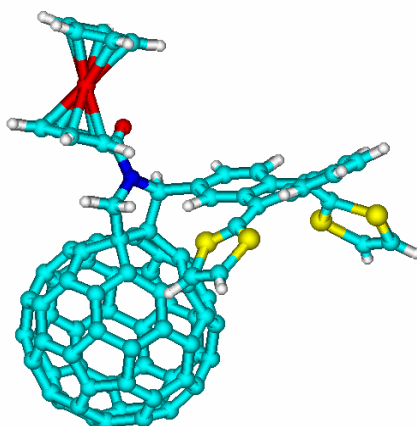


Figura 70. Conformación de mínima energía calculada para **157a** utilizando MM⁺

La existencia de diferentes conformaciones en equilibrio en estas moléculas justificaría el ensanchamiento de las señales observado en los espectros de ¹H-RMN de estos compuestos (**154a,b** y **157a,b**).

252. G. Saito, T. Teramoto, A. Otsuka, Y. Sugita, T. Ban, M. Kusunoki, K. Sakaguchi, *Synth. Met.*, **1994**, *64*, 359.

253. B. Nuber, F. Hampel, A. Hirsch, *Chem. Commun.*, **1996**, 1799.

1.3.1.7.- Estudio fotofísico.

Las propiedades del estado excitado singlete de derivados funcionalizados de C₆₀ (fluorescencia y absorción singlete-singlete) son medidas muy sensibles para demostrar la existencia de dinámicas intramoleculares de transferencia electrónica en sistemas dador-aceptor. En particular, la proximidad espacial de ambos fragmentos electroactivos: dadores (ferroceno, TTF, TTF π -extendido) y C₆₀ es tal, que sería de esperar una eficiente desactivación del estado excitado singlete del fullereno en procesos de transferencia electrónica (TE).

De este modo, decidimos investigar, en colaboración con el Prof. D. M. Guldi de la Universidad de Notre Dame (U.S.A.), el comportamiento de las tríadas **155** y **157a,b** en disolventes de baja polaridad como tolueno y, posteriormente, completar estos estudios con benzonitrilo, que presenta una mayor polaridad. Así, en caso de existir una TE intramolecular, el empleo de dos disolventes de diferente polaridad provocaría fluctuaciones en la energía libre asociadas con el proceso de TE.

Para estos primeros estudios de fotólisis en estado estacionario y con resolución temporal, se ha empleado una fulleropirrolidina (F_p) sin sustituir como sistema de referencia. En el espectro de emisión de esta referencia en tolueno y benzonitrilo a temperatura ambiente, se observa un máximo a 711 nm con un rendimiento cuántico de 6×10^{-4} (véase Figura 71), como ya estaba descrito en estudios anteriores.²⁵⁴ Es importante añadir que, el rendimiento cuántico de la fluorescencia en la desactivación del estado excitado singlete de C₆₀ ($\tau \sim 1,5$ ns) es idéntico en ambos disolventes en este caso.

En los compuestos investigados **155** y **157a,b**, el perfil del espectro de fluorescencia es el mismo para todos e igual al de la referencia, pero la intensidad es muy inferior, incluso en tolueno que es el disolvente menos polar (Figura 71 y Tabla 5). Por otro lado, el espectro de excitación electrónica para **155** y **157a,b** muestra una gran analogía con la absorción del estado fundamental del esqueleto de fullereno.

254. D. M. Guldi, M. Maggini, *Gazz. Chim. Ital.*, **1997**, 127, 779.

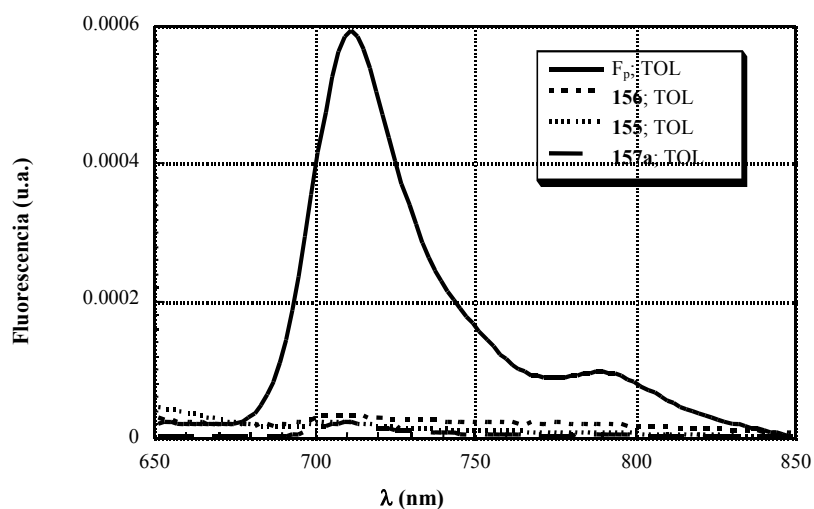


Figura 71. Espectro de fluorescencia ($\lambda_{exc} = 398 \text{ nm}$) de *N*-metilfulleropirrolidina (F_p), **155**, **156** y **157a** en tolueno a temperatura ambiente.

Tabla 5. Rendimientos cuánticos de la fluorescencia para las triadas **155**, **157a,b** y sistemas de referencia (fulleropirrolidina y **156**).

Compuesto	Rendimiento cuántico de la fluorescencia en tolueno [$\Phi \times 10^4$]	Rendimiento cuántico de la fluorescencia en benzonitrilo [$\Phi \times 10^4$]
Referencia (F_p)	6,0	6,0
156 (C_{60} -Fc)	0,42	0,22
155 (C_{60} -TTF-Fc)	0,32	0,12
157a (C_{60} -TTFext H-Fc)	0,26	<0,05
157b (C_{60} -TTFext SMe-Fc)	0,27	0,05

En general, el uso de benzonitrilo (disolvente más polar) provoca una desactivación (quenching) más eficiente de la fluorescencia. Además, se puede comprobar cómo la mayor capacidad dadora de los sustituyentes, así como la presencia de dos dadores simultáneamente (**155**, **157a,b**) en lugar de uno (**156**), también induce desactivaciones más eficientes.

En conclusión, los estudios de fluorescencia en estado estacionario muestran una desactivación del estado excitado singlete del [60]fullereno muy eficiente y dependiente de la polaridad del disolvente para **155**, **156** y **157a,b**, con respecto a la fulleropirrolidina (F_p) de referencia. No obstante, con estos datos todavía no es posible precisar un mecanismo de TE.

Para intentar determinar los mecanismos implicados en la desactivación de esta fluorescencia, las tríadas **155** y **157a,b** se estudiaron a continuación por espectroscopía de absorción con resolución temporal, siguiendo pulsos láser de 18 ps (355 nm) ó 6 ns (337 nm). Es de esperar que estableciendo las características espectroscópicas de, por ejemplo, los dadores oxidados (ferroceno, TTF, TTFext) junto con las del fullereno reducido, sea más sencillo identificar las especies intermedias y los productos fotofísicos involucrados en los procesos. Además, el conocimiento de la cinética de las díadas correspondientes,^{53,107,108,111} aclara las rutas individuales de TE en las estructuras **155**, **157a,b**, que son más complejas.

En particular, los estudios de fotólisis de destello en la escala del picosegundo para el sistema de referencia, muestran los siguientes cambios para la absorción: inmediatamente después del pulso láser se produce una gran absorción, cuyo máximo a 880 nm es una señal clara de la absorción singlete-singlete del C_{60} (Figura 72, 50 ps). Ésta decae en la región de 900 nm, con una constante de $5,0 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. Simultáneamente, se produce una nueva absorción, situada ahora en la región de 700 nm, y que es la absorción correspondiente al fullereno triplete (Figura 72, 4000 ps).

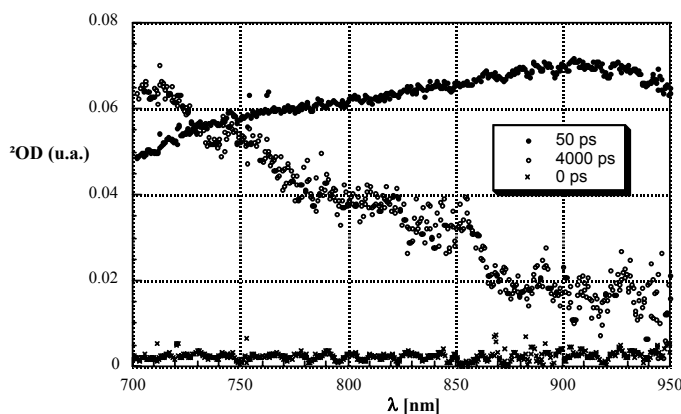


Figura 72. Espectros de absorción con resolución temporal de los estados excitados singlete y triplete de *N*-metilfulleropirrolidina ($2,0 \times 10^{-5}$), registrados 0,50 y 4000 ps después de la excitación (355 nm), en disolución desoxigenada de tolueno.

La similitud entre las cinéticas de desactivación y crecimiento nos permite concluir que lo que está sucediendo es una transición prohibida que se corresponde

con el cruce intersistémico (ISC) desde el estado excitado singlete (1,74 eV, fluorescencia a 711 nm) al estado excitado triplete (1,50 eV, fosforescencia a 824 nm) del fullereno. Otra evidencia para esta transformación es la presencia de un punto isobéptico a 735 nm. Además, el espectro triplete-triplete descubre otra banda a 380 nm, que no está recogida en la Figura 72.

Posteriormente, se observa la recuperación del estado fundamental singlete con una cinética monoexponencial, a bajas concentraciones y bajas potencias de pulso, resultando el tiempo de vida del estado triplete de aproximadamente 100 μ s. Cuando la concentración de [60]fullereno y la potencia del láser son mayores, la cinética es más complicada. En particular, se dan procesos de desactivación adicionales triplete-triplete y triplete-estado fundamental.

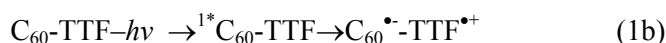
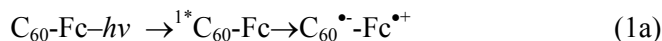
Si consideramos ahora las tríadas del presente trabajo, los cambios en la absorción inicial tras el pulso de 355 nm se pueden superponer con los de la fulleropirrolidina de referencia. De nuevo, el máximo a 880 nm confirma la formación del estado excitado singlete de fullereno. Sin embargo, los tiempos de vida del estado excitado singlete de fullereno están ahora comprendidos en el intervalo de 170 a 51 ps (véase Tabla 6), valores muy inferiores al sistema de referencia (1800 ps) en ambos disolventes.

Tabla 6. *Tiempos de vida para el estado excitado singlete de las tríadas 155, 157a,b y sistemas de referencia (fulleropirrolidina y 156).*

Compuesto	Tiempo de vida en tolueno (ps)	Tiempo de vida en benzonitrilo (ps)
Referencia (F _p)	1800	1800
156 (C ₆₀ -Fc)	170	105
155 (C ₆₀ -TTF-Fc)	107	79
157a (C ₆₀ -TTFext H-Fc)	77	51
157b (C ₆₀ -TTFext SMe-Fc)	110	71

El comportamiento fotofísico de las díadas C₆₀-dador (ferroceno, TTF y TTFs π -extendidos) ha sido ya establecido y estudiado en profundidad.^{53,107,108,111} En general, el esquema de reacción en estos sistemas basados en C₆₀ puede resumirse de la siguiente manera: la excitación UV de estas díadas conduce a la generación del estado excitado singlete del [60]fullereno, desde el que se da un proceso de TE intramolecular (ecuaciones 1a-c). Las únicas diferencias se derivan de la distinta

capacidad de oxidación que estos sistemas presentan y que afecta la dinámica de transferencia.



Tras examinar los potenciales de oxidación de los dadores contenidos en estas tríadas, se concluye que el TTF ($E_{\text{ox (p.a.)}}^1 \text{ TTF/TTF}^{\bullet+} = 0,49 \text{ V vs SCE}$ en **155**) y el TTF π -extendido **157a** ($E_{\text{ox (p.a.)}}^1 \text{ TTF}_{\text{ext}}/\text{TTF}_{\text{ext}}^{\bullet+} = 0,55 \text{ V vs SCE}$) son los dadores que deberían actuar en primer lugar, antes que dadores más débiles como ferroceno ($E_{\text{ox (p.a.)}}^1 \text{ Fc/Fc}^{\bullet+} = 0,73 \text{ V vs SCE}$ en **156** y $0,74 \text{ V SCE}$ en **157a**) (Tabla 4). Además, la separación de 2 enlaces σ en el caso de TTF y TTFs π -extendidos, con respecto a los 4 enlaces σ que separan al ferroceno del C_{60} , también parecen favorecer una TE desde los TTFs.

Así, en ambos disolventes, los cambios en la energía libre asociada al proceso de TE entre el fragmento aceptor fullerenico y el dador ferroceno, apenas compiten con los cambios más exotérmicos en la TE entre el C_{60} y los diferentes dadores TTF. De hecho, esta afirmación está apoyada por las velocidades de TE en las tríadas **155** y **157a,b**, que son comparables a las correspondientes díadas.^{53,107,108,111}

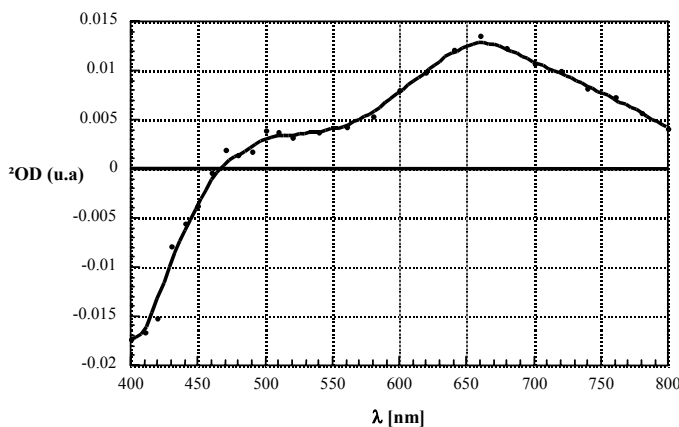


Figura 73. Espectro de absorción transitoria (zona UV-vis) registrado 50 ns después de la fotólisis de destello de **157a** ($2,0 \times 10^{-5} \text{ M}$) a 337 nm en benzonitrilo desoxigenado.

Por otro lado, la evidencia espectroscópica para la oxidación del TTF π -extendido es clara. La especie transitoria formada, tras la desactivación del estado

excitado singlete del fullereno, muestra la absorción característica del catión radical del TTText que absorbe a 660 nm (Figura 73).^{255a}

La caracterización completa del par radicalico de cargas separadas se lleva a cabo a través de la detección del anión radical del fullereno por su absorción característica en el infrarrojo cercano a aproximadamente 1000 nm. (Figura 74).^{255b}

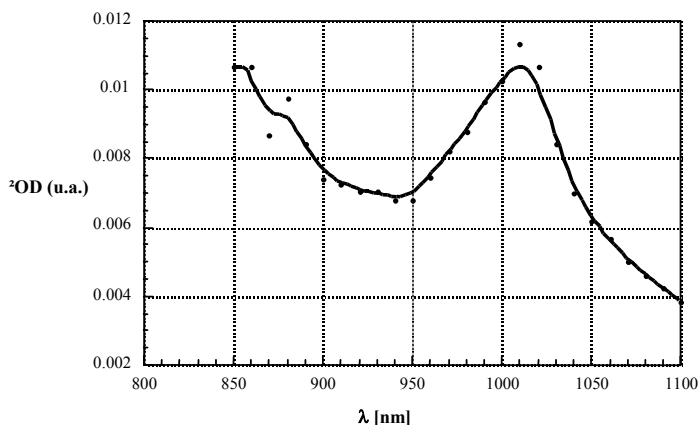


Figura 74. Espectro de absorción transitoria (parte IR) registrado 50 ns después de la fotólisis de destello de **157a** ($2,0 \times 10^{-5} M$) a 337 nm en benzonitrilo desoxigenado.

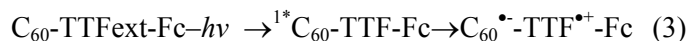


En el caso de considerar ferroceno y TTF como dadores, la comparación espectroscópica no es posible, puesto que ninguno de ellos presenta absorciones características en esta zona de longitudes de onda (500-960 nm). En concreto, el catión radical del ferroceno muestra una débil absorción a 625 nm ($\epsilon = 500 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$),⁵³ mientras que el máximo para el catión radical del TTF aparece a 430 nm.^{107,108}

Así, únicamente las velocidades de transferencia de carga conducen a una asignación razonable del mecanismo, aunque no definitiva. De acuerdo con la mejor capacidad dadora del TTF, lo lógico es suponer una TE dando $C_{60}^{\bullet-}\text{-TTF}^{\bullet+}\text{-Fc}$ en lugar de $C_{60}^{\bullet-}\text{-TTF-Fc}^{\bullet+}$ en **155**. Otra TE a continuación, desde el Fc al $\text{TTF}^{\bullet+}$

255. (a) D. M. Guldi, L. Sánchez, N. Martín, *J. Mater. Chem.*, enviado para su publicación; (b) D. M. Guldi, H. Hungerbuehler, E. Janata, K. D. Asmus, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 6, 84.

sería muy endotérmica [$E_{\text{ox (p.a.)}}^1(\text{TTF/TTF}^{\bullet+}) = 0,49 \text{ eV}$ vs $E_{\text{ox (p.a.)}}^1(\text{Fc/Fc}^{\bullet+}) = 0,73 \text{ V}$] (Tabla 4). Además, los experimentos con resolución temporal no muestran ninguna evidencia cinética de esta reacción poco favorecida de antemano.



Podemos concluir, por tanto, que estas tríadas muestran un interesante comportamiento fotofísico, si bien, este tipo de conexión entre los fragmentos dadores no parece producir un gradiente de centros redox, sino que se da la presencia de dos procesos competitivos, de los que sólo sucede la transferencia electrónica del dador más energético al C_{60} . A partir de los resultados obtenidos, el siguiente paso es la conexión lineal entre dadores. Esta aproximación se está desarrollando en nuestro grupo de investigación y resultados preliminares muestran un tiempo de vida para el estado con separación de cargas en la escala de la centena del μs ,²⁵⁶ lo que supone un aumento de más de dos ordenes de magnitud con respecto a los sistemas basados en TTFs π -extendidos ya preparados.¹¹¹

256. N. Martín, I. Pérez, L. Sánchez, D. M. Guldi, resultados sin publicar.

1.3.2.- SÍNTESIS DE DÍADAS D- σ -A MEDIANTE REACCIONES DE CICLOADICIÓN DIELS-ALDER.

En los Antecedentes de este primer Capítulo ya ha quedado reflejada la utilidad de las reacciones de cicloadición Diels-Alder en la síntesis de derivados funcionalizados de C_{60} . Además de permitir la obtención de organofullerenos térmicamente estables, en general, es posible controlar, en la mayoría de los casos, la formación del correspondiente monoadducto frente a los productos de adición múltiple.

Asimismo, ya se han presentado las propiedades electro y fotofísicas de TTFs π -extendidos en sistemas C_{60} -dador. Sin embargo, en las estructuras preparadas hasta ahora, todavía no se ha observado una interacción electrónica en el estado fundamental. Esta ausencia de transferencia electrónica podría ser debida a la distancia de separación entre ambas unidades electroactivas y la relativa flexibilidad del puente entre ellas.

En este sentido, hemos utilizado dos estrategias diferentes para el establecimiento de una unión más rígida entre C_{60} y TTF π -extendido. La primera de estas aproximaciones consiste en la generación *in situ* de *o*-quinodimetanos derivados de TTF mediante una ruta sintética que proporciona intermedios muy interesantes en la química de TTFs. Por otro lado, también hemos llevado a cabo la formación de cicloaductos C_{60} -TTF con derivados de antraceno, de tal forma que estos podrían emplearse reversiblemente e incluso regular la regioselectividad en la formación de bisadductos.²¹⁷

1.3.2.1- SÍNTESIS DE DÍADAS CON TTFs π -EXTENDIDOS MEDIANTE CICLOADICIÓN DIELS-ALDER DE *o*-QDMs HETEROCÍCLICOS.

La síntesis de díadas dador-aceptor basadas en C_{60} empleando la reacción de Diels-Alder y derivados de TTFs π -extendidos como unidades dadoras, se presenta por primera vez entre los resultados de esta Memoria, y representa una vía de acceso hacia la preparación de otros derivados más sofisticados.

De esta manera, nuestra aproximación complementa los resultados publicados recientemente sobre cicloadiciones [4+2] de TTF y C_{60} .^{101,102}

El procedimiento sintético para acceder a estos derivados se puede desglosar en tres bloques fundamentales:

- Síntesis de dioles derivados de TTFs π -extendidos.
- Síntesis de bis(bromometil) derivados de 1,3-ditio y TTFs π -extendidos.
- Síntesis de cicloaductos Diels-Alder con C_{60} a partir de bis(bromometil) derivados.

A continuación vamos a considerar los aspectos más relevantes en la preparación de estas estructuras.

1.3.2.1.1.- Síntesis de dioles derivados de TTFs π -extendidos.

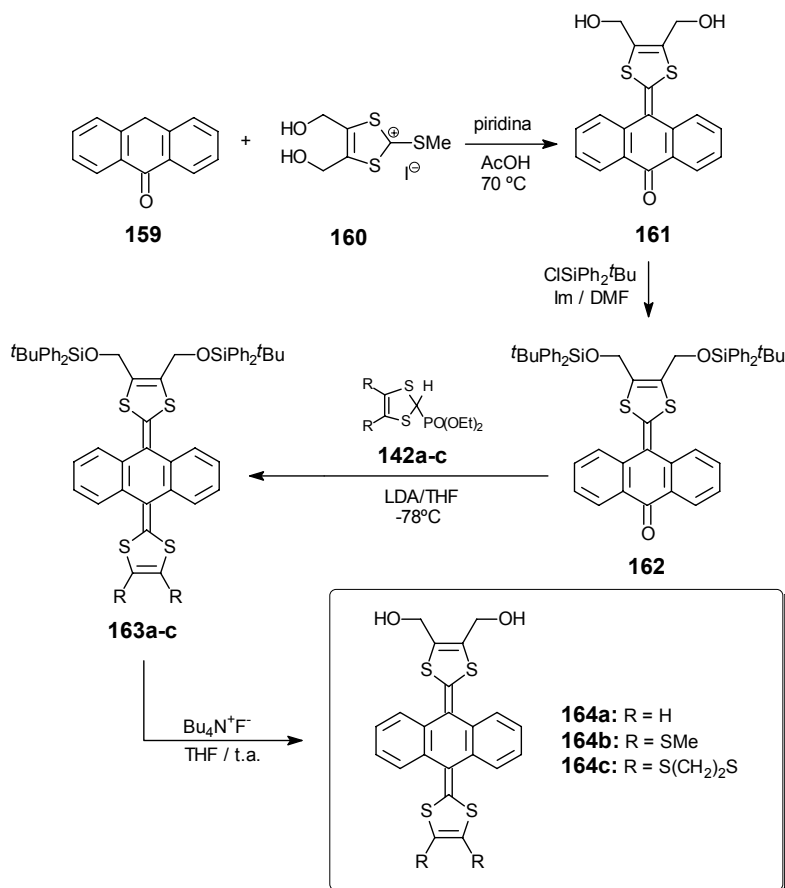
Los tetratíafulvalenos funcionalizados con grupos hidroxilo han demostrado ser estructuras muy interesantes para incrementar la dimensionalidad en sales orgánicas de transferencia de carga (TC) o en la formación de complejos basados en moléculas de TTF.⁹⁸ En este sentido, la presencia de enlaces de hidrógeno en el estado sólido, conduce a la supresión de la distorsión de Peierls y a un aumento de la dimensionalidad, produciendo incluso sistemas superconductores o el aislamiento de estructuras con fase *kappa*.²⁵⁷

Por otro lado, el grupo hidroxilo permite una modificación química posterior con funcionalidades muy variadas, siendo un excelente precursor en la preparación de otros materiales.²⁵⁸ Estas características han conducido a la preparación de nuevos derivados de TTF conteniendo sustituyentes hidroxilo.²⁵⁹ Sin embargo, la mayoría de los procedimientos descritos hasta ahora, no son de carácter general o conducen a rendimientos bajos en procesos que implican muchos pasos.

El método sintético que ahora proponemos, consta de 4 pasos de síntesis en los que los rendimientos, en 3 de ellos, son superiores al 65 %. Además, los procedimientos son completamente reproducibles debido a la gran estabilidad de los intermedios formados (Esquema 41).

El proceso comienza con la reacción del anión de la antrona **159** con la sal de ditiolío **160** (preparada mediante un proceso previamente descrito en la literatura que consta de 3 pasos de síntesis),²⁶⁰ en una mezcla piridina/AcOH,²⁶¹ conduciendo a la formación del producto **161** con un rendimiento del 54 %.

-
257. P. Blanchard, K. Boubekeur, M. Sallé, G. Duguay, M. Jubault, A. Gorgues, J. D. Martín, E. Canadell, P. Auban-Senzier, D. Jérôme, P. Batail, *Adv. Mater.*, **1992**, 4, 579.
258. (a) M. R. Bryce, *Chem. Soc. Rev.*, **1991**, 20, 355; (b) M. R. Bryce, M. C. Petty, *Nature*, **1995**, 375, 771.
259. (a) J. Garín, J. Orduna, M. Saviron, M. R. Bryce, A. J. Moore, V. Morisson, *Tetrahedron*, **1996**, 52, 11063; (b) E. V. K. Suresh-Kumar, J. D. Singh, H. B. Singh, K. Das, B. Verghese, *Tetrahedron*, **1997**, 53, 11627; (c) S.-G. Liu, M. Cariou, A. Gorgues, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 39, 8663; (d) P. Hudhomme, S. G. Liu, D. Kreher, M. Cariou, A. Gorgues, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 2927.
260. M. A. Fox, H.-L. Pan, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 6519.
261. A. Chesney, M. R. Bryce, A. Green, A. K. Lay, S. Yoshida, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, *Tetrahedron*, **1998**, 54, 13257.



Esquema 41

La introducción de una segunda unidad de 1,3-ditiol en **161** requiere la protección previa de los grupos hidroxilo, puesto que estos podrían interferir en la reacción de Wittig-Horner que se da a continuación. Esta protección se lleva a cabo empleando cloruro de *tert*-butildifenilsilano (ClSiPh₂^tBu) e imidazol, en DMF a temperatura ambiente. El producto **162** se obtiene como un sólido anaranjado con un 81 % de rendimiento. Este grupo protector ya había sido empleado para otros derivados hidroxilados de TTF, mostrando resultados en la línea de los obtenidos.²⁴⁷

La reacción de olefinación del diol bisprotegido **162** se realiza empleando el anión de los fosfonatos **142a-c**,^{243,247} generado en medio básico (LDA), y en una relación estequiométrica cetona:fosfonato (1:5), debido a la escasa reactividad del grupo ceto. Los dadores protegidos **163a-c** se obtienen como sólidos amarillos con

rendimientos altos (65-73 %) y se caracterizan perfectamente empleando las técnicas espectroscópicas y analíticas habituales (véase parte experimental).

Finalmente, la desprotección de **163a-c** se lleva a cabo empleando fluoruro de tetrabutilamonio, para dar los dioles **164a-c** que son purificados mediante cromatografía de columna en sílica gel, empleando una mezcla hexano/AcOEt (1/2) como eluyente. Los rendimientos obtenidos son elevados, salvo para **164c**, en el que es sólo de un 58 %, debido a la elevada insolubilidad que presenta y que dificulta su separación cromatográfica.

La estructura de estos compuestos ha sido confirmada por su estudio analítico y espectroscópico. En cuanto a sus espectros IRTF, la característica principal es la presencia de una banda ancha a $3421\text{-}3215\text{ cm}^{-1}$ correspondiente al grupo -OH.

Los espectros de ^1H -RMN de estos compuestos se caracterizan, además de por las señales aromáticas correspondientes, por la existencia de un sistema ABX formado por el acoplamiento entre los dos grupos metileno, de naturaleza diastereotópica, y de éstos con el grupo hidroxilo. El grupo -OH aparece como triplete con $J_{\text{AX}} = J_{\text{BX}} = 5,60\text{-}5,80\text{ Hz}$, en el intervalo de $5,41\text{-}5,59\text{ ppm}$. Las señales de los metilenos, aparecen como doblete de dobletes (dd) por su acoplamiento geminal (AB) y con el hidroxilo (ABX), en el intervalo de $4,27\text{-}4,18\text{ ppm}$. Son también características las señales correspondientes a los sustituyentes en los anillos de 1,3-ditio: $\delta \sim 6,72$ para $\text{R}=\text{H}$, $\delta \sim 3,30$ para $\text{R}=\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}$ y $\delta \sim 2,40$ para $\text{R}=\text{SMe}$.

Los datos más representativos de ^1H -RMN se recogen en la Tabla 7. De modo complementario, en la Figura 75 se muestra el espectro de ^1H -RMN del compuesto **164a**.

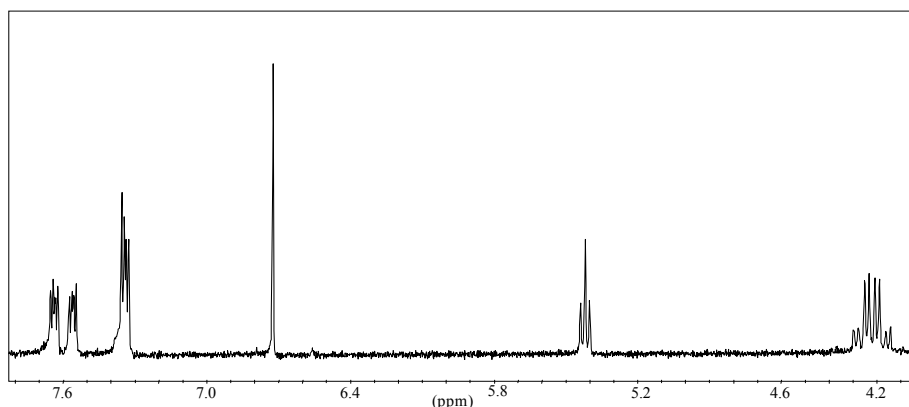


Figura 75. Espectro ^1H -RMN para el compuesto **164a** en DMSO.

Tabla 7. Datos más representativos de ^1H -RMN para los compuestos **161** y **164a-c**. Desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento Hz.

Comp. ^a	Aromáticos	-CH ₂ - (AB)	-OH (X)
161	7,50, t, 2H, $J = 7,80$		
	7,78, t, 2H, $J = 7,80$		
	7,94, d, 2H, $J = 7,80$	4,35, d, 4H, $J = 5,86$	5,59, t, 2H, $J = 5,86$
	8,13, d, 2H, $J = 7,80$		
164a	7,32-7,35, m, 4H	4,18, dd, 2H, $J_{AB} = 13,60$, $J_{AX} = 5,70$	5,42, t, 2H,
	7,55-7,58, m, 2H	4,26, dd, 2H, $J_{AB} = 13,60$,	$J_{AX} = J_{BX} = 5,70$
	7,62-7,65, m, 2H	$J_{BX} = 5,70$	
164b	7,36-7,40, m, 4H	4,19, dd, 2H, $J_{AB} = 13,70$, $J_{AX} = 5,80$	5,43, t, 2H,
	7,48-7,51, m, 2H	4,27, dd, 2H, $J_{AB} = 13,70$,	$J_{AX} = J_{BX} = 5,80$
	7,58-7,61, m, 2H	$J_{BX} = 5,80$	
164c		4,18, dd, 2H, $J_{AB} = 13,60$, $J_{AX} = 5,70$	5,44, t, 2H,
	7,36-7,43, m, 6H		$J_{AX} = J_{BX} = 5,70$
	7,61-7,58, m, 2H	4,27, dd, 2H, $J_{AB} = 13,60$, $J_{BX} = 5,70$	

^a En DMSO.

En los datos de ^{13}C -RMN de los compuestos **164a-c**, debido a la existencia de un plano de simetría, aparecen 13 (R = H) ó 14 (R = SMe, S(CH₂)₂S) señales, lo que no ocurre para **161**, que muestra las 19 señales esperadas. Son características las señales que aparecen a 56,7-56,0 ppm para los grupos -CH₂OH, el grupo carbonilo a 182 ppm para **161**, o en los anillos de 1,3-ditioi: el carbono a 29,1 ppm del grupo S(CH₂)₂S en **164c**, y el que aparece a 18,4 ppm para el grupo SCH₃ en **164b**.

Por otro lado, mediante espectrometría de masas se determina el ion molecular en todos los casos (M⁺) y la pérdida de H₂O también se observa en la mayoría de los productos (M⁺-18).

Posiblemente, uno de los datos estructurales más significativos sea la presencia de una banda, en torno a 430 nm, en sus espectros electrónicos. Esta

banda, está desplazada batocrómicamente respecto al TTF (Tabla 8) y es responsable del color amarillo de estos compuestos. La justificación que se ha dado a esta banda, en el caso de compuestos análogos, es la existencia de un proceso de transferencia de carga intramolecular desde el fragmento dador de la molécula (anillos de 1,3-ditio) al esqueleto hidrocarbonado.^{109c} Para la estructura **161**, la presencia del grupo carbonilo produce un proceso de TE más intenso y por tanto desplazado hacia longitudes de onda mayores (Figura 76).

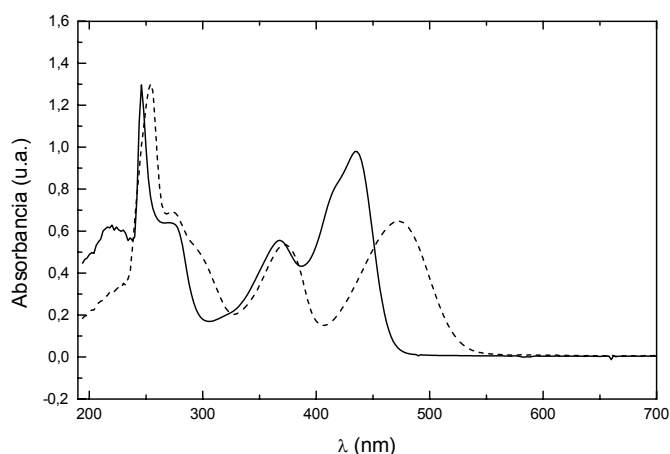


Figura 76. Espectros UV-vis de los compuestos **161**(- - -) y **164b** (—).

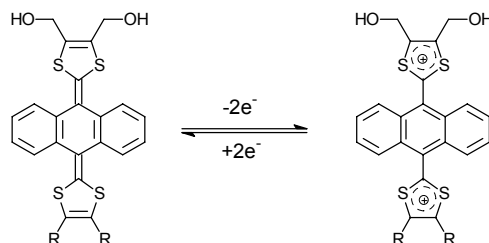
i) Estudio electroquímico.

El estudio de la capacidad dadora de estos derivados π -extendidos se ha llevado a cabo mediante voltamperometría cíclica, realizada en CH_2Cl_2 como disolvente y a temperatura ambiente, utilizando un electrodo de carbono vitrificado (GCE) como electrodo de trabajo, $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ (0,1 M) como electrolito soporte y un electrodo estándar de calomelanos (SCE) como electrodo de referencia. El estudio de esta propiedad de los compuestos es fundamental para conocer la capacidad de los mismos para formar CTCs.

La característica de estos compuestos en procesos redox es una onda cuasireversible que implica a dos electrones. Esta onda corresponde a la formación del dicatión (Esquema 42), en un proceso que supone la aromatización de la unidad de antraceno.

Este perfil redox coincide con lo descrito previamente por Bryce,²⁵⁰ para el compuesto **158**. El análisis coulombimétrico del mismo demostró que la onda obtenida correspondía a dos electrones. La coalescencia de las dos ondas de oxidación en una única onda indica la elevada inestabilidad del catión-radical que se formaría tras la cesión de un primer electrón. Sin embargo, se observa una gran disminución del potencial de oxidación correspondiente a la cesión del segundo electrón, lo que confirma la elevada estabilidad de este dicatión, el cual presenta un

elevado carácter aromático, en lo que constituye el comportamiento general de TTFs π -extendidos, como ya hemos comentado anteriormente.



Esquema 42

Con el fin de determinar la capacidad dadora de estas moléculas, se ha registrado la voltamperometría cíclica en las condiciones experimentales habituales. El estudio electroquímico ha permitido confirmar cómo estos nuevos derivados π -extendidos de TTF presentan una capacidad dadora ligeramente inferior a la del TTF π -extendido **158** (Tabla 8).

En cuanto a la sustitución en los anillos de 1,3-ditio, se observa una disminución de la capacidad dadora de electrones al sustituir el H por grupos SMe o $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}$. Este comportamiento electroquímico es típico de derivados π -extendidos de TTF.¹¹⁰

El sistema **161** presenta una onda de oxidación reversible que puede ser atribuida a la formación del catión radical en el anillo de 1,3-ditio de la estructura. Este sistema es un dador más pobre que **158**, e incluso que los otros dioles preparados **164a-c**. Este hecho puede justificarse debido a la presencia del grupo aceptor carbonilo, y es consistente con la mayor longitud de onda observada en la banda de transferencia de carga para este compuesto (Figuras 76 y 77).

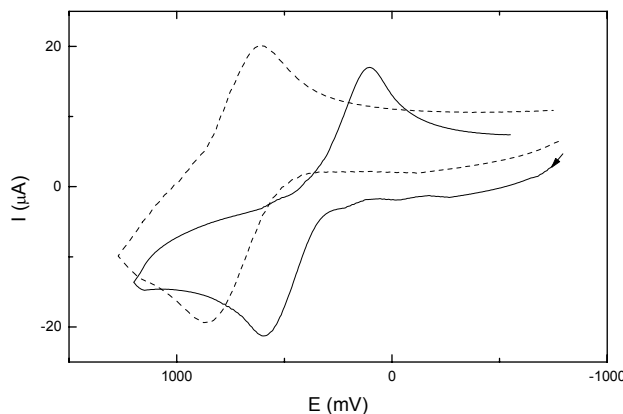
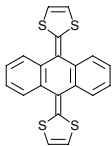
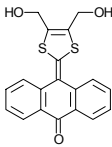
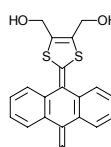
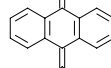
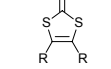


Figura 77. Voltamperograma cíclico de los compuestos **161** (- - -) y **164b** (—).
Tabla 8. Propiedades redox de los nuevos dioles **161** y **164a-c**.

Compuesto	$E^1_{ox} \text{ (p.a.)}^a$	$E^2_{ox} \text{ (p.c.)}^a$	$\lambda_{max} \text{ (nm)}^b$
 158	0,44	-0,02	415
 161	0,82	0,70	472
 164a: R = H	0,53	0,02	432
 164b: R = SMe	0,57	0,16	430
 164c: R = (SCH ₂) ₂	0,57	0,14	440

^a V vs SCE; CH₂Cl₂; Bu₄N⁺ClO₄⁻ (0,1 M); 200 mV/s; ^b En CH₂Cl₂.

Con objeto de determinar el efecto de la temperatura sobre los potenciales de oxidación, el comportamiento redox de **164b** se ha estudiado en el intervalo de 40 a -78 °C. Se observa cómo los potenciales de oxidación se desplazan anódicamente a medida que disminuye la temperatura [E_{ox} (40 °C) = 0,55 V; E_{ox} (t.a.) = 0,60 V; E_{ox} (0 °C) = 0,67 V; E_{ox} (-78 °C) = 0,89 V], lo que indica una mayor dificultad en la formación de especies dicatiónicas. Un efecto mucho más marcado es el que se observa en la onda asociada con el proceso $\text{dador}^{2+} \rightarrow \text{dador}^0$, que experimenta un desplazamiento catódico drástico cuando la temperatura disminuye [E_{red} (40 °C) = 0,17 V; E_{red} (t.a.) = 0,10 V; E_{red} (0 °C) = 0,01 V; E_{red} (-78 °C) = -0,27 V]. Este comportamiento permite confirmar la elevada estabilidad de los dicationes formados en el proceso de oxidación.

ii) Formación de complejos de transferencia de carga (CTCs).

Las características dadoras de estos compuestos hacen que sean de interés para la formación de CTCs y el estudio de sus posibles propiedades como materiales conductores de electricidad.

Como se indica en el Cuadro 1, la formación de CTCs²⁶² necesita el cumplimiento de ciertos requisitos estructurales y electrónicos por parte de las unidades dadora y aceptora. En este sentido, se ha sugerido que es posible optimizar las posibilidades de formación de CTCs conductores mediante la elección apropiada del par dador/aceptor, de forma que la diferencia entre los potenciales de oxidación y reducción se ajuste a unos valores determinados.²⁶³

Según Saito y Ferraris,²⁶⁴ esta diferencia de potenciales redox se situaría dentro del intervalo:

$$-0,02 \leq [E^{1/2} (D) - E^{1/2} (A)] \leq 0,34 \text{ V}$$

Es importante señalar que esta regla no se cumple en todos los casos; no obstante, representa una primera aproximación de gran utilidad para la elección de la molécula aceptora a enfrentar con los sistemas dadores previamente sintetizados.

Con el fin de obtener CTCs a partir de los sistemas **164a,b**, se utilizaron aceptores clásicos como TCNQ o 2,3-diciano-5,6-dicloro-*p*-benzoquinona (DDQ) y, a pesar de que Wheland y col.^{263a} indicaran que las moléculas dadoras cuyos potenciales de oxidación fueran superiores a 0,40 V no dan lugar a CTCs, con TCNQ como molécula aceptora, se obtuvieron resultados muy positivos en todos los ensayos realizados.

Estos complejos se obtienen como sólidos oscuros; en el caso concreto del complejo **164a**·TCNQ un sólido negro con brillo que se asemeja al metálico, y con rendimientos comprendidos entre un 11 y un 54 %.

Tabla 9. Características espectroscópicas y analíticas de los CTCs obtenidos.

Complejo	ν_{CN} (cm ⁻¹)	λ (nm) ^a	Estequiometría D:A:CH ₂ Cl ₂
164a ·TCNQ	2189, 2158	570, 644, 760	1:4:4
164b ·TCNQ	2223, 2178	506, 588, 658, 750	1:4:1
164a ·DDQ	2219 (ancha)	450, 542, 584	1:2:1
164b ·DDQ	2222 (ancha)	560, 760	1:2:2

^a Medido en CH₂Cl₂

262. (a) H. Akamatsu, H. Inokuchi, Y. Matsunage, *Nature*, **1954**, 173, 168; (b) J. Ferraris, D. J. Cowan, V. V. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 671.

263. (a) R. C. Wheland, J. L. Gilbon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 3926; (b) J. B. Torrance, *Acc. Chem. Res.*, **1972**, 12, 79.

264. G. Saito, J. P. Ferraris, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1980**, 53, 2141.

Cuadro 1. Complejos de transferencia de carga (CTCs).

Complejos de transferencia de carga (CTC).

El primer compuesto orgánico con propiedades eléctricas conductoras, descrito en los años cincuenta, fue el complejo bromoperileno ($\sigma_{TA} = 1 \text{ Scm}^{-1}$).^{262a} Sin embargo, es a partir de 1970, con la síntesis del complejo π -molecular formado por el potente aceptor de electrones tetraciano-*p*-quinodimetano (TCNQ) y el potente dador de electrones tetratíafulvaleno (TTF), con unas propiedades conductoras semejantes a las de los metales ($\sigma_{TA} = 500 \text{ Scm}^{-1}$),^{262b} cuando crece el interés y comienza el desarrollo de los llamados “metales orgánicos”.

El término complejo de transferencia de carga (CTC) se aplica a los compuestos formados por moléculas dadoras yceptoras, entre las que se produce una transferencia parcial de electrones, formando un cristal de tipo pseudoiónico, en el que tanto los aniones como los cationes pueden ser especies más o menos complejas.

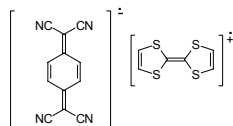


Figura 78

El estudio del complejo TTF-TCNQ (Figura 78), junto a los realizados en otros complejos preparados posteriormente, han permitido el enunciado de algunos requisitos indispensables para que una determinada disposición molecular presente propiedades eléctricas conductoras:

i) Las moléculas han de estar espacialmente próximas y con entornos cristalográficos y electrónicos similares. Esta disposición se consigue cuando las moléculas cristalizan en apilamientos segregados de dadores (D) y aceptores (A). Sin embargo, en general, es el apilamiento mixto, aquel en el que las moléculas dadoras yceptoras se sitúan alternativamente, el modelo termodinámicamente favorecido.

ii) El segundo requisito consiste en la necesidad de que las moléculas se encuentren en un estado de oxidación fraccionado. Es decir, la transferencia electrónica dador-aceptor ha de ser parcial (Figura 79).

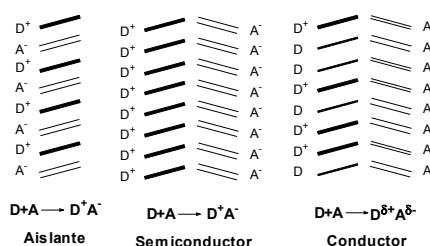


Figura 79

Esto explica cómo la combinación de moléculas fuertemente dadoras con moléculas fuertemente aceptoras no garantiza la formación de un material conductor, pues puede producirse una transferencia total de carga, formando especies que se comportan eléctricamente como sustancias iónicas aislantes.

iii) Las moléculas han de encontrarse en el apilamiento a una distancia interplanar apropiada para que se produzca un solapamiento eficaz entre orbitales que permita la deslocalización de la carga, encontrándose esta distancia, en general, entre 3,2 y 3,5 Å en los casos estudiados.

Las propiedades conductoras de los CTCs se deben al tipo de apilamiento, y se ven muy afectadas por las interacciones entre los sistemas electrónicos y las vibraciones del retículo cristalino. Principalmente, se puede destacar:

i) Alta dependencia de la conductividad respecto de la temperatura.
ii) Conductividad altamente anisotrópica, siendo la dirección del apilamiento la de máxima conductividad.

En el espectro UV-vis de los CTCs obtenidos, se observa la aparición de bandas de absorción a valores de elevada λ , las cuales se asignan a procesos de transferencia de carga (Figura 80).

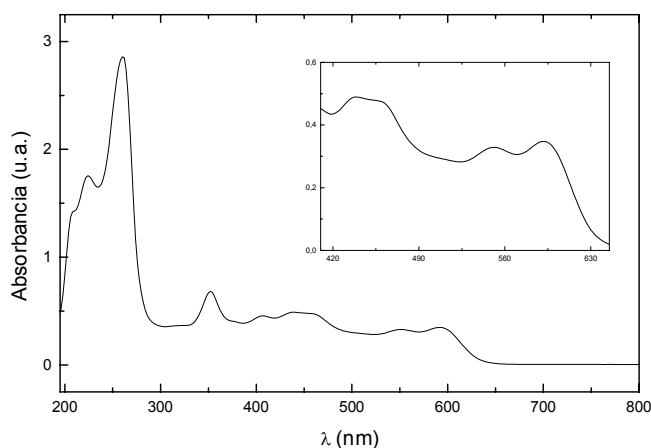


Figura 80. Espectro UV-vis del complejo **146a**·DDQ en CH_2Cl_2 .

El análisis elemental de estos compuestos ha permitido asignarles una estequiometría 1:4 (dador:TCNQ) ó 1:2 (dador:DDQ), observándose la oclusión de moléculas de disolvente en cantidades variables.

El espectro IR de estos complejos muestra las bandas de tensión correspondientes al grupo ciano desplazadas a frecuencias menores, dato muy característico en la formación de CTCs (Tabla 9).

Sin embargo, los productos obtenidos hasta ahora se presentan como sólidos amorfos en polvo, y no tienen la suficiente calidad para medidas de conductividad eléctrica fiables. En estos momentos, se está intentando la preparación de sales y complejos de transferencia de carga mediante electrocristalización, de tal manera que con la formación de microcristales se pueda determinar inequívocamente su conductividad.

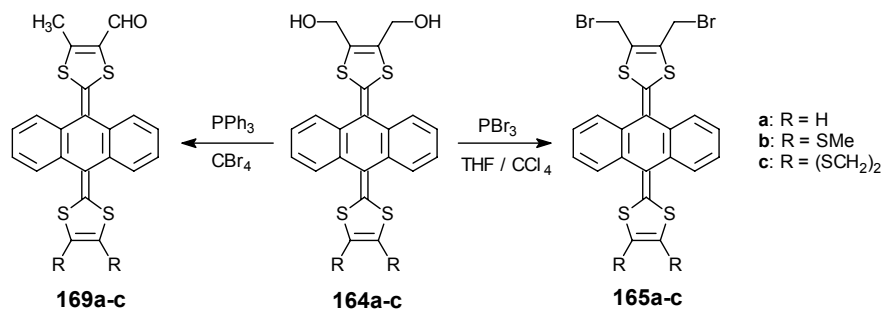
Los sistemas **164a-c** aquí presentados, aparte de su notable carácter dador, presentan dos grupos hidroxilo capaces de establecer interacciones mediante enlaces de hidrógeno muy interesantes para el incremento de la dimensionalidad en estado sólido.

En este sentido, la fortaleza, direccionalidad y selectividad del enlace de hidrógeno es una característica sobresaliente para aumentar la conductividad en derivados de TTFs π -extendidos.

1.3.2.1.2.- Síntesis de bis(bromometil) derivados de 1,3-ditio y TTFs π -extendidos.

Para efectuar la transformación de los grupos hidroxilo en los correspondientes bis(bromometil) derivados, decidimos utilizar las condiciones descritas para otros sistemas 4,5-bis(bromometil)-1,3-ditio.²⁶⁵

La reacción de los dioles **164a-c** con CBr_4 y PPh_3 (en doble proporción molar a la de los productos de partida) en THF a 0 °C, conducía a una mezcla compleja de productos por cromatografía en placa fina, de la cual los bis(bromometil) derivados no pudieron ser aislados. En lugar de ellos, se obtuvieron los formil derivados **169a-c**. El empleo de otras condiciones de reacción como son PBr_3 en THF y CCl_4 , a 0 °C, sí resultaron efectivas para la obtención de los productos deseados **165a-c** (Esquema 43).



Esquema 43

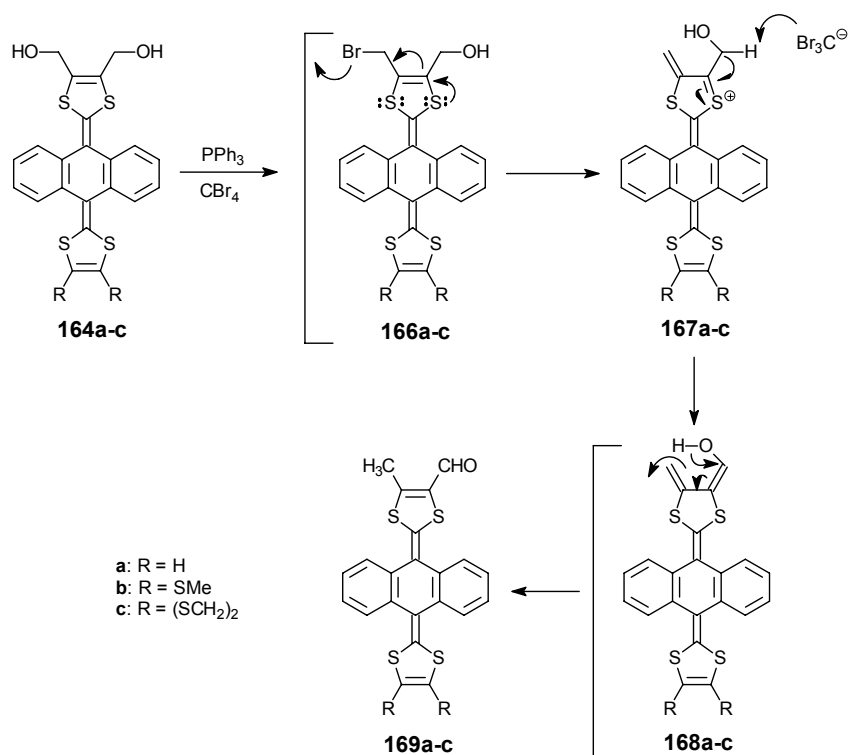
Posteriormente, el rendimiento de los aldehídos **169a-c** fue optimizado empleando proporciones molares 1:4:4 (**164a-c**: CBr_4 : PPh_3).

La formación de estos derivados formilados ha sido recientemente publicada por Bryce y *col.*,²⁶⁶ en un trabajo simultáneo al nuestro, en el que también se describe la preparación de *o*-quinodimetanos derivados de TTFs π -extendidos por un procedimiento sintético muy similar.

Un mecanismo posible para la generación de **169a-c** se muestra en el Esquema 44. La salida del átomo de bromo en el intermedio **166a-c**, daría lugar a **167a-c** que evoluciona a los productos **168a-c**, los cuales, mediante una reorganización de tipo oxi-Cope pueden proporcionar los aldehídos **169a-c**.

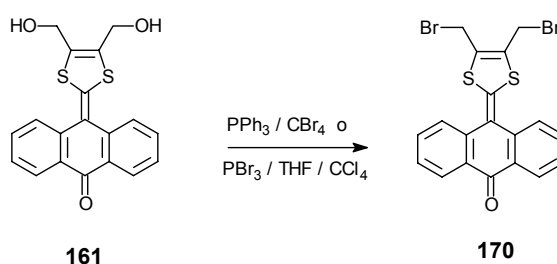
265. (a) P. J. Skabara, K. Müllen, M. R. Bryce, J. A. K. Howard, A. S. Batsanov, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 1719; (b) J. O. Jeppesen, K. Takimiya, N. Thorup, J. Becher, *Synthesis*, **1999**, 803.

266. Ch. A. Christensen, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, J. O. Jeppesen, J. Becher, *Chem. Commun.*, **1999**, 2433.



Esquema 44

No obstante, en el caso del alcohol **161**, en ambas condiciones experimentales se obtiene únicamente el dibromometil derivado esperado con elevados rendimientos (Esquema 45).



Esquema 45

Por otro lado, los dioles **164a-c** presentan reactividades diferentes en función de la sustitución en los anillos de 1,3-ditiol. Por ejemplo, en el caso de **164a** en el que R = H, el rendimiento en la formación del derivado formulado **169a** es elevado,

estando este proceso mucho más favorecido que la bromación, que se consigue tan sólo con un rendimiento máximo del 54 %, a pesar de haberse realizado un gran número de ensayos. Por el contrario, **164b** y **164c** suministran los derivados bromados más fácilmente que los formulados.

Estos resultados parecen indicar que una menor capacidad dadora del sustrato sobre el que se produce la reacción facilita el proceso de bromación. Afirmación que estaría de acuerdo con la reactividad general en sustituciones nucleófilas, de tal manera que, el mecanismo propuesto en el Esquema 44, no es lo suficientemente rápido como para competir con la bromación, en el caso de **161**, o no se da en gran extensión, como es el caso de **164a**.

Consideraremos, a continuación, las características analíticas y espectroscópicas más significativas de estos nuevos TTFs π -extendidos.

i) Bis(bromometil) derivados de 1,3-ditio y TTFs π -extendidos.

Como ya hemos mencionado, los bis(bromometil) derivados **165a-c** y **170** se prepararon por tratamiento de los dioles **164a-c** con tribromuro de fósforo (PBr_3) (1:1,5) en una disolución de THF/ CCl_4 a 0 °C. Se obtienen como sólidos anaranjados con rendimientos comprendidos entre un 54 y un 87 %, pudiendo ser almacenados en el frigorífico durante 3-4 días sin descomposición.

En el espectro IRTF de estos compuestos no existen bandas claras que permitan su asignación, ya que las $\nu(\text{C-Br})$ aparecen por debajo de 700 cm^{-1} y no son de gran intensidad, si bien, se observa la desaparición de las bandas anchas en torno a 3300 cm^{-1} de los derivados hidroxilados precursores **164a-c**.

Los datos de $^1\text{H-RMN}$ más representativos aparecen en la Tabla 10. El desplazamiento químico de los CH_2 adyacentes al bromo es de 4,70-4,18 ppm y la multiplicidad de la señal es un singlete en todos los casos. En la Figura 81 se muestra el espectro del compuesto **170**, en el que se observan claramente los acoplamiento en el sistema aromático.

En los espectros de $^{13}\text{C-RMN}$ de todos estos derivados, aparte de las señales aromáticas, el carbono del agrupamiento bromometilo se observa a 21,3-22,1 ppm. Además, son características las señales de 29,6 ppm para **165c** ($\text{R} = (\text{SCH}_2)_2$) y 19,2 ppm para **165b** ($\text{R} = \text{SCH}_3$).

Estos derivados muestran iones moleculares (M^+) de muy baja intensidad. No obstante, es posible observar, fácilmente, las pérdidas correspondientes a uno o a los dos átomos de bromo.

Los espectros UV-vis y el análisis elemental permiten confirmar las estructuras propuestas.

Tabla 10. Datos de ^1H -RMN para los compuestos **165a-c** y **170**. Desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz).

Compuesto ^a	Aromáticos	CH ₂	R
165a	7,30-7,33, m, 4H		
	7,58-7,60, m, 2H	4,18, s, 4H	6,30, s, 2H
	7,71-7,74, m, 2H		
165b^b	7,40-7,44, m, 4H		
	7,54-7,58, m, 4H	4,70, s, 4H	2,38, s, 6H
165c	7,31-7,37, m, 4H		
	7,51-7,55, m, 2H	4,19, s, 4H	3,30, s, 4H
	7,58-7,62, m, 2H		
170	7,47, t, 2H, $J = 7,8$		
	7,68, t, 2H, $J = 7,8$		
	7,83, d, 2H, $J = 7,8$	4,24, s, 4H	—
	8,28, d, 2H, $J = 7,8$		

^a En CDCl₃; ^b En DMSO.

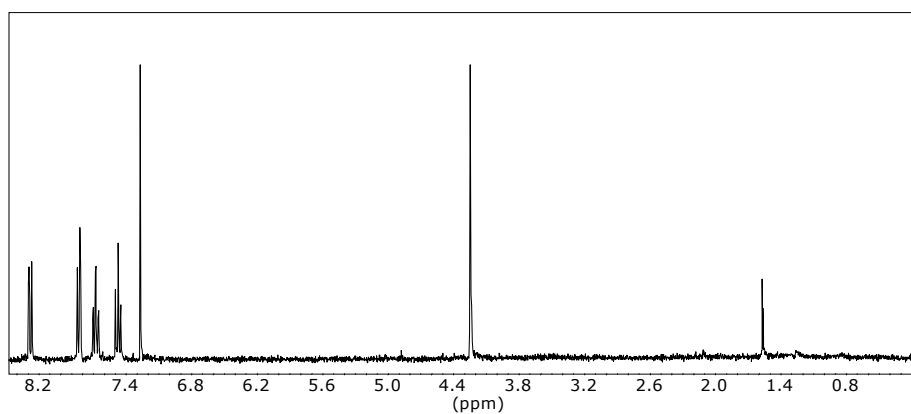


Figura 81. Espectro ^1H -RMN del derivado **170** en CDCl₃.

ii) Síntesis de derivados de TTFs π -extendidos formilados en el anillo de 1,3-ditiol.

Recientemente se han descrito algunos procedimientos para la preparación de derivados formilados de TTFs π -extendidos funcionalizados en los anillos de 1,3-ditiol.²⁶⁷ Sin embargo, estos constan de varios pasos de síntesis y el rendimiento en el que conduce a los formil derivados es tan sólo de un 13 %.

En el tratamiento de los dioles **164a-c** con CBr₄/PPh₃ en una proporción 1/4, hemos descubierto, fortuitamente, cómo se obtienen los derivados **169a-c** con rendimientos del 44-87 %. Éste podría, por tanto, constituir un método general muy válido para la preparación de derivados de este tipo.

Los compuestos **169a-c** se han caracterizado empleando las técnicas analíticas y espectroscópicas habituales. Los datos más significativos se recogen en la Tabla 11.

Tabla 11. Datos espectroscópicos de los derivados 169a-c.

Compuesto	$\nu(\text{CO})$ (cm ⁻¹) ^a	¹ H-RMN (ppm) ^b	¹³ C-RMN (ppm) ^b	λ_{max} (nm) ^c
169a	1653	2,43, s, 3H, CH ₃	14,2, CH ₃	419
		6,31, s, 2H	179,2, CHO	
		9,70, s, 1H, CHO		
169b	1653	2,40, s, 6H, SCH ₃	13,5, CH ₃	428
		2,43, s, 3H, CH ₃	19,1, SCH ₃	
		9,70, s, 1H, CHO	178,5, CHO	
169c	1651	2,42, s, 3H, CH ₃	13,5, CH ₃	426
		3,30, s, 4H, SCH ₂	29,6, SCH ₂	
		9,70, s, 1H, CHO	29,7, SCH ₂	
			178,5, CHO	

^a IRTF en pastilla de KBr, ^b en CDCl₃, ^c en CH₂Cl₂.

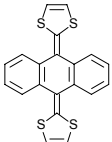
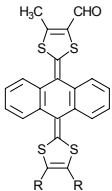
En los espectros IRTF puede observarse la banda correspondiente a la $\nu(\text{CO})$ entre 1651-1653 cm⁻¹.

267. (a) M. R. Bryce, T. Finn, A. J. Moore, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 3271; (b) M. R. Bryce, T. Finn, A. J. Moore, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 51.

La característica común en los espectros de ^1H -RMN es el grupo metilo contiguo al anillo de 1,3-ditio y el grupo aldehído que aparece en los tres derivados a valores muy similares (Tabla 11).

El estudio de las propiedades redox de los compuestos **169a-c** se realizó mediante voltamperometría cíclica, en las mismas condiciones experimentales que las descritas anteriormente para los derivados **164a-c**: GCE como electrodo de trabajo, SCE como electrodo de referencia, CH_2Cl_2 como disolvente, $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ (0,1 M) como electrolito soporte y 200 mV/s como velocidad de barrido. Los datos obtenidos en dicho estudio se recogen en la siguiente Tabla:

Tabla12. Potenciales redox de los nuevos sistemas **169a-c**.

Compuesto ^a	$E^1_{\text{ox (p.a.)}}$	$E^2_{\text{ox (p.c.)}}$	E^1_{red}
 <p>158</p>	0,44	-0,02	—
 <p>169a: R = H</p>	0,51	0,35	-1,70
<p>169b: R = SCH_3</p>	0,59	0,40	-1,70
<p>169c: R = $(\text{SCH}_2)_2$</p>	0,56	0,39	-1,70

^a V vs SCE; CH_2Cl_2 ; $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$; 200 mV/s.

La característica más destacada de los voltamperogramas de estos compuestos formilados (**169a-c**) es la presencia de una onda de oxidación cuasireversible, la cual aparece a valores aproximados de 0,50-0,60 V, correspondiente a la oxidación de los fragmentos de 1,3-ditio, y una onda de reducción irreversible que puede pertenecer a la reducción del grupo aldehído a -1,70 V.

La sustitución en los anillos de 1,3-ditio, provoca un aumento en los valores de los potenciales de oxidación que, como se ha comentado anteriormente, es típico de sistemas π -extendidos derivados de TTF¹¹⁰ y que podría justificarse en función de la electronegatividad de los átomos de azufre como sustituyentes en el anillo de 1,3-ditio.

Por otro lado, puede observarse cómo los potenciales de reducción del grupo aldehído son idénticos para los tres casos, lo que aparentemente indica la escasa influencia de los sustituyentes del anillo de 1,3-ditio en dicho valor.

Para comprobar cómo se afectan estas especies generadas en el medio electroquímico por la polaridad del disolvente, se ha registrado la voltamperometría cíclica del derivado **169b** en disolventes de diferente polaridad (Figura 82).

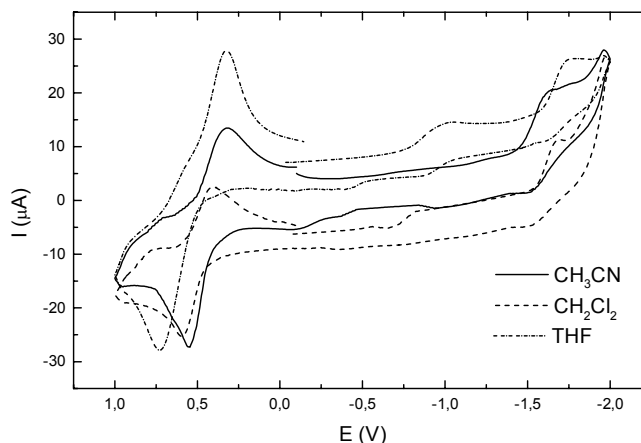
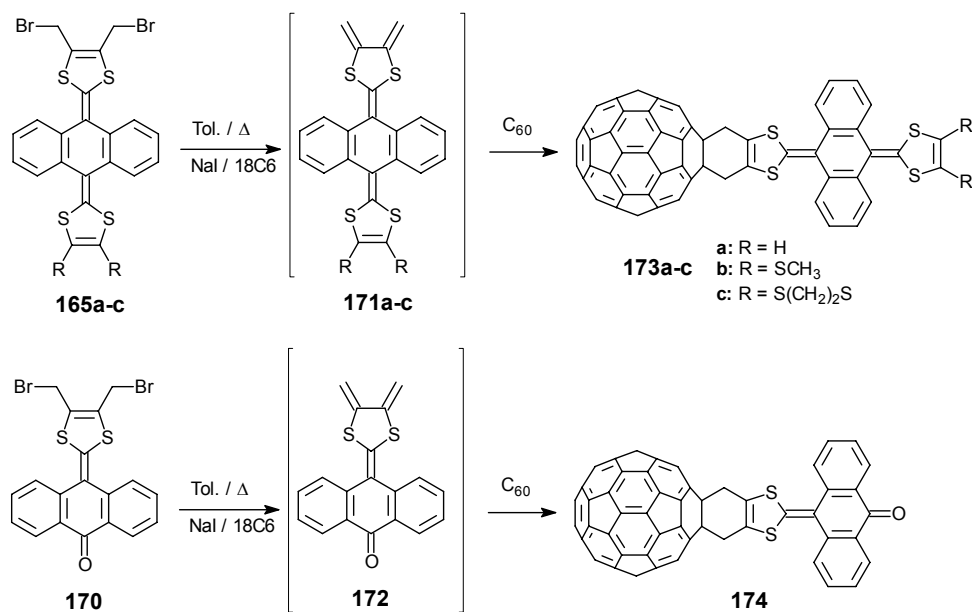


Figura 82. Voltamperograma cíclico para el compuesto **169b** en diferentes disolventes.

Se comprueba cómo a medida que aumenta la polaridad del disolvente, los procesos de oxidación y reducción se producen más fácilmente. Es razonable suponer que disolventes más polares, estabilizarán las especies dicatiónicas [E_{ox}^1 (THF) = 0,73 V; E_{ox}^1 (CH₂Cl₂) = 0,59 V; E_{ox}^1 (CH₃CN) = 0,54 V] y aniónica [E_{red}^1 (THF) = -1,75 V; E_{red}^1 (CH₂Cl₂) = -1,70 V; E_{red}^1 (CH₃CN) = -1,62 V] mediante solvatación.

1.3.2.1.3.- Síntesis de cicloaductos Diels-Alder con C₆₀ a partir de bis(bromometil) derivados.

Entre las diferentes metodologías recogidas en la bibliografía para la generación de *o*-quinodimetanos y otros heteroanálogos,¹⁸¹ la eliminación 1,4 inducida por yoduro ha sido una de las más fructíferas. Empleando este procedimiento, en presencia de éter 18-corona-6, se generan las especies intermedias **171a-c** y **172**, que reaccionan *in situ* con filodienos como el C₆₀ para formar los cicloaductos Diels-Alder **173a-c** y **174**, que se obtienen como sólidos verdosos con rendimientos del 16-57 % (51-77 % basado en el C₆₀ recuperado) (Esquema 46).



Esquema 46

La purificación de los productos se realiza mediante cromatografía en columna sobre sílica gel, empleando una mezcla ciclohexano/tolueno como eluyente. En primer lugar se recupera el C₆₀ sin reaccionar, seguido del monoadducto correspondiente.

Los monoadductos **173a-c** y **174** fueron caracterizados utilizando las técnicas espectroscópicas habituales. En la Tabla 13 se muestran los datos de ¹H-RMN de estos compuestos.

La forma de las señales correspondientes a los protones metilénicos de **173a-c** es típica de un sistema AB, y refleja la existencia de un intercambio conformacional entre las dos estructuras de bote del anillo de ciclohexeno contiguo al C₆₀. Con el fin de determinar este proceso dinámico observado en los cicloadductos **173a-c**, se realizaron estudios de ¹H-RMN a temperatura variable para la estructura **173b** (Figura 83).

La energía libre de activación para la inversión bote-bote se ha calculado considerando la diferencia de desplazamientos químicos del sistema AB ($\Delta\nu$), según la ecuación:²⁶⁸

$$\Delta G^\ddagger = aT[9,972 + \log(T + \Delta\nu)]$$

siendo a una constante; $a = 1,914 \cdot 10^{-2}$ kJ/mol.

268. J. Sandström, *Dynamic NMR spectroscopy*, p. 96, Academic Press: London, **1982**.

Así, para el derivado **173b**, considerando la diferencia de desplazamientos químicos del sistema AB, se obtiene un valor de ΔG^\ddagger de $81,37 \pm 0,02$ kJ/mol a la temperatura de coalescencia $T_c = 340 \pm 2$ K.

En los espectros de ^1H -RMN de **173a-c** a temperatura ambiente en CDCl_3 , los protones metilénicos aparecen como un doblete de dobletes ancho (Tabla 13), lo que es indicativo de un proceso dinámico. A 21°C para el compuesto **173b** en benceno, se observa el mismo comportamiento (Figura 83a): un sistema AB claro ($\delta_A = 3,64$, $\delta_B = 3,56$, $J_{AB} = 14,4$ Hz). Este cuádruplete del sistema AB coalesce a 340 K para **173b** (Figura 83c) en las condiciones del experimento, lo que indica que a dicha temperatura el intercambio conformacional bote-bote alcanza el equilibrio.

De los datos obtenidos cabe destacar que el valor de ΔG^\ddagger obtenido para el derivado **173b** es ligeramente superior al descrito para compuestos carbocíclicos ($61,2$ - $69,6$ kJ/mol) o heterocíclicos ($62,7$ - $72,1$ kJ/mol) análogos.¹⁸¹

Tabla 13. Datos de ^1H -RMN de los aductos **173a-c** y **174**.

Comp.	Aromáticos	CH_2	R
173a	7,30-7,33, m, 4H	4,35, d, 2H, $J_{AB} = 13,3$ Hz	6,34, s, 2H
	7,69-7,72, m, 2H	4,31, d, 2H, $J_{AB} = 13,3$ Hz	
	7,75-7,78, m, 2H		
173b	7,29-7,38, m, 4H	4,37, d, 2H, $J_{AB} = 14,8$ Hz	2,43, s, 6H, SCH_3
	7,54-7,57, m, 2H	4,30, d, 2H, $J_{AB} = 14,8$ Hz	
	7,79-7,84, m, 2H		
173c	7,34-7,40, m, 4H	4,32, d, 2H, $J_{AB} = 13,9$ Hz	3,35-3,33, m, 4H, SCH_2
	7,56-7,61, m, 2H	4,30, d, 2H, $J_{AB} = 13,9$ Hz	
	7,81-7,84, m, 2H		
174	7,49, t, 2H, $J = 7,4$	4,40, s ancho, 4H	—
	7,73, t, 2H, $J = 7,4$		
	8,08, d, 2H, $J = 7,4$		
	8,33, d, 2H, $J = 7,4$		

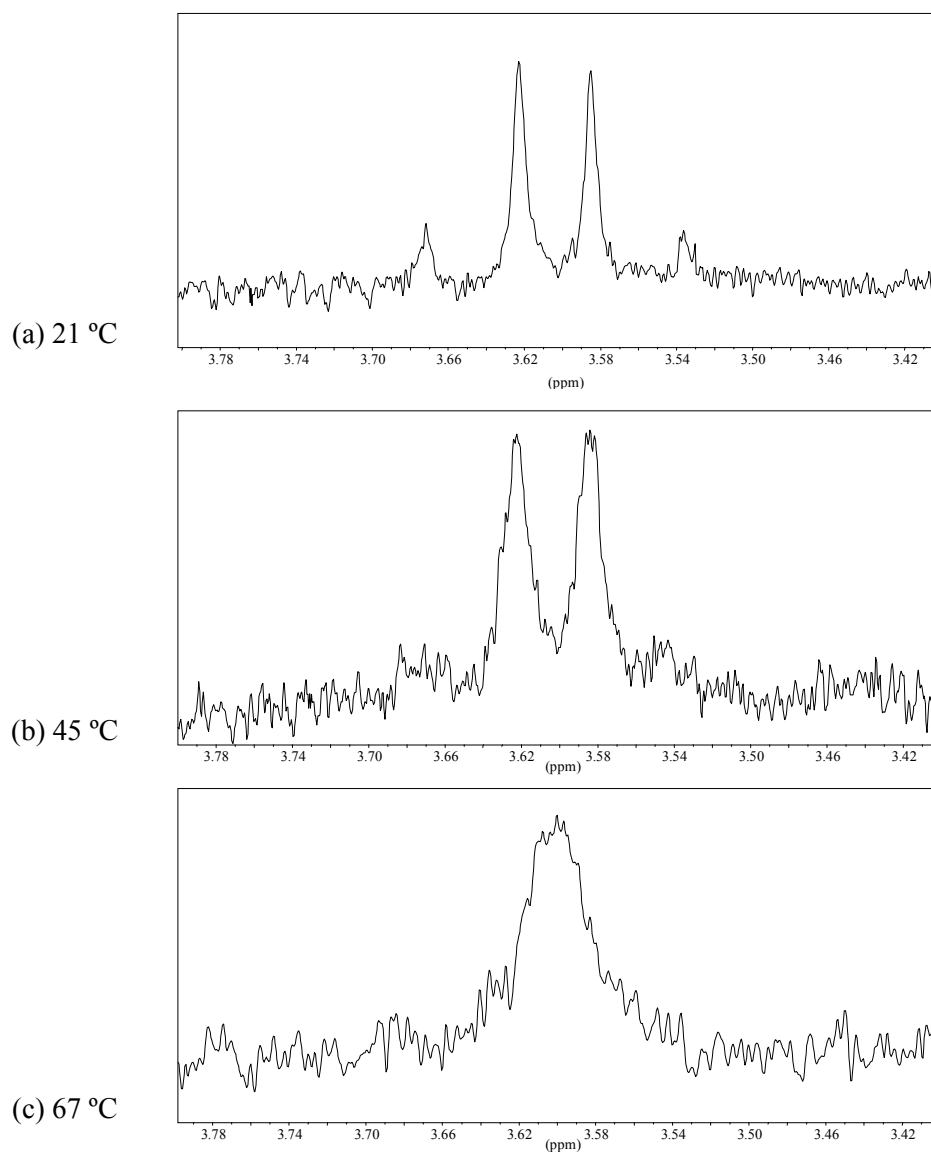


Figura 83. Espectros de ^1H -RMN a diferentes temperaturas para el cicloaducto **173b** en benceno- d_6 .

Debido a la gran insolubilidad del producto **174** su espectro de ^{13}C -RMN no pudo ser registrado. En los derivados **173a-c** el número de señales en la zona correspondiente a los carbonos sp^2 refleja la simetría de las moléculas. Así, para estos cicloaductos se encuentran alrededor de 30-35 señales de carbonos sp^2 , de las cuales algunas corresponden al fragmento de TTF π -extendido, lo que indica una simetría C_s que resulta de la rápida inversión del anillo de ciclohexeno. La señal

observada a δ 66,4-65,7 corresponde a los átomos de carbono sp^3 del C_{60} unidos al sustituyente, demostrando así la unión a un enlace [6,6] del fullereno. Son también representativos los átomos de carbono metilénicos que aparecen a 40,3-41,1 ppm (Figura 84).

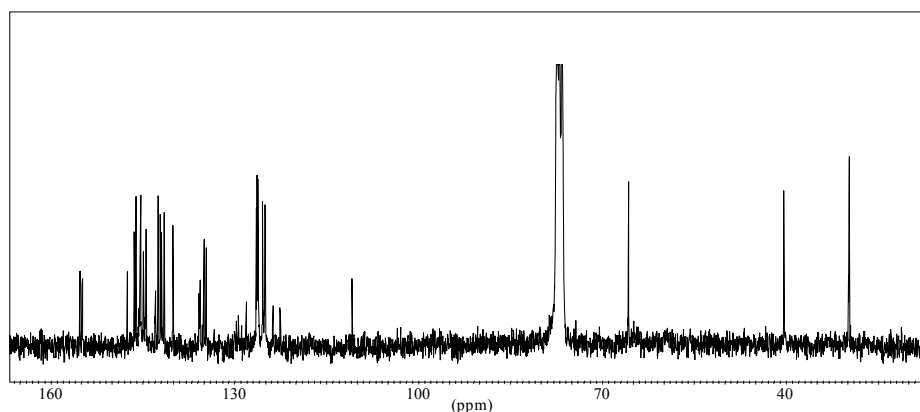


Figura 84. Espectro ^{13}C -RMN del cicloaducto **173c** en $CDCl_3$.

Los espectros de masas (APCI o MALDI-TOF) presentan los picos correspondientes al ion molecular en cada caso. Además, los espectros IRTF y UV-vis confirman igualmente las estructuras propuestas.

En el caso de los cicloaductos **173a-c** la banda típica de 1,2-dihidrofullerenos queda enmascarada por la absorción del dador π -extendido en estos sistemas. Para **174** sí se observa esta banda de baja intensidad junto con otra a 486 nm, que podría asignarse a una transferencia de carga desde el fragmento de 1,3-ditiol al grupo carbonilo presente en la estructura (Figura 85).

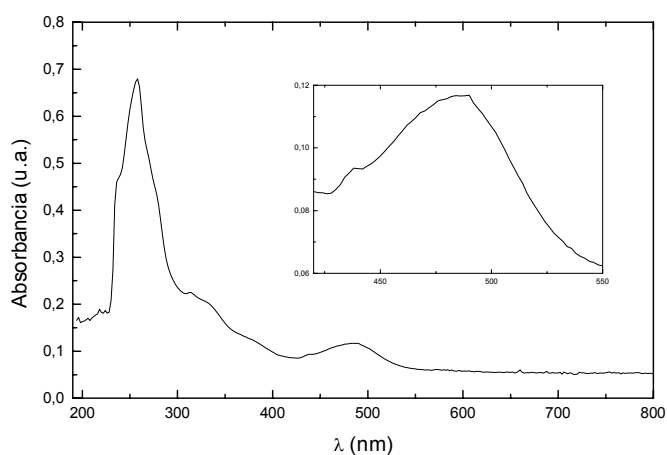


Figura 85. Espectro UV-vis del cicloaducto Diels-Alder **174**.

i) Estudio electroquímico.

El estudio electroquímico de las propiedades redox de las díadas D- σ -A basadas en C_{60} **173a-c** y **174**, se ha llevado a cabo mediante voltamperometría cíclica, utilizando un electrodo de carbono vitrificado como electrodo de trabajo, un electrodo estándar de calomelanos, como electrodo de referencia, $Bu_4N^+ClO_4^-$ (0,1 M) como electrolito soporte y CH_2Cl_2 como disolvente. La velocidad de barrido utilizada en todos los casos ha sido de 200 mV/s.

En los voltamperogramas cíclicos de los compuestos **173a-c** y **174** aparecen tres ondas de reducción cuasirreversibles, correspondientes a la reducción del esqueleto de C_{60} y que implican un electrón cada una, así como una onda de oxidación correspondiente al fragmento dador que implica dos electrones, tal y como está descrito para sistemas dadores de este tipo (Figura 86).

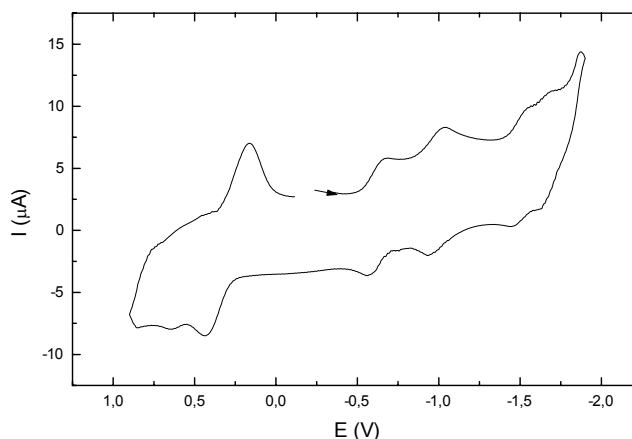


Figura 86. Voltamperograma cíclico del cicloaducto **173a**.

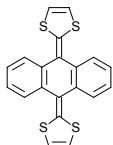
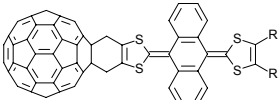
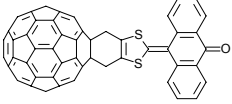
Los resultados obtenidos para los procesos de reducción y oxidación de estas díadas están recogidos en la Tabla 14, junto al C_{60} y el compuesto sin sustituir **158** como compuesto de referencia.

Se puede observar un desplazamiento de los potenciales de reducción hacia valores más negativos respecto al C_{60} . Este dato, como ya se ha mencionado a lo largo de este Capítulo de la Memoria, está justificado por la saturación de un doble enlace del C_{60} , como consecuencia de la unión del resto orgánico.

Respecto a la zona de oxidación, todos estos nuevos derivados de C_{60} presentan una única onda de oxidación correspondiente al salto de uno (**174**) o dos electrones (**173a-c**), comportamiento que es típico de derivados π -extendidos de TTF. En el caso de **174** este potencial está desplazado anódicamente, puesto que sólo se trata de una unidad de 1,3-ditiol.

Asimismo, la sustitución en los anillos de 1,3-ditio del fragmento dador lleva asociado un desplazamiento de los potenciales de oxidación hacia valores más positivos.

Tabla 14. Valores de potenciales redox de los compuestos **173a-c** y **174**.

Compuesto ^a	E ¹ _{ox}	E ¹ _{red}	E ² _{red}	E ³ _{red}
C₆₀ ^b	—	-0,60	-1,07	-1,64
 158	0,45	—	—	—
 173a: R = H	0,43	-0,68	-1,04	-1,71
173b: R = SCH ₃	0,53	-0,67	-1,06	-1,60 (ancha)
173c: R = (SCH ₂) ₂	0,52	-0,69	-1,08	-1,60
 174	0,76	-0,66	-1,02	-1,62 (-1,41) ^c

^a En V vs SCE; GCE; Bu₄N⁺ClO₄⁻ (0,1 M); CH₂Cl₂; 200 mV/s; ^b En V vs SCE; GCE; Bu₄N⁺ClO₄⁻ (0,1 M); Tol/CH₃CN (4/1); 200 mV/s.

ii) Geometría y estructura electrónica.

Se ha calculado la geometría molecular de la diada **173a** a nivel semiempírico (PM3) y, de modo semejante a los derivados **154a** y **157a**, la presencia del fragmento dador hace que sean posibles dos conformaciones en función de la disposición de los anillos de 1,3-ditio con respecto al [60]fullereno. Además, el aducto **173a** muestra claramente una conformación de bote en el anillo de ciclohexeno. Por lo tanto, para este cicloaducto son posibles los dos isómeros que se recogen en la Figura 87, junto con la numeración aleatoria utilizada en el texto.

Ambos isómeros son prácticamente igual de estables, ya que la diferencia en sus entalpías de formación es tan solo de 0,61 Kcal/mol.

Como era de esperar, la geometría del fragmento dador es de tipo “mariposa”, tal y como se ha descrito en los Antecedentes de este primer Capítulo. Los ángulos α (C2-C1-C4-C5) y γ (C7-C2-C6-C5), los cuales determinan la desviación de la

planaridad de dicho fragmento, tienen un valor de $139,8^\circ$ y $33,8^\circ$ respectivamente. Estos valores coinciden bastante bien, tanto con lo descrito previamente mediante difracción de rayos-X ($143,8^\circ$ y $33,8^\circ$)^{109b} para el dador aislado, como con lo calculado para dicho dador ($139,0^\circ$ y $39,8^\circ$).^{109c}

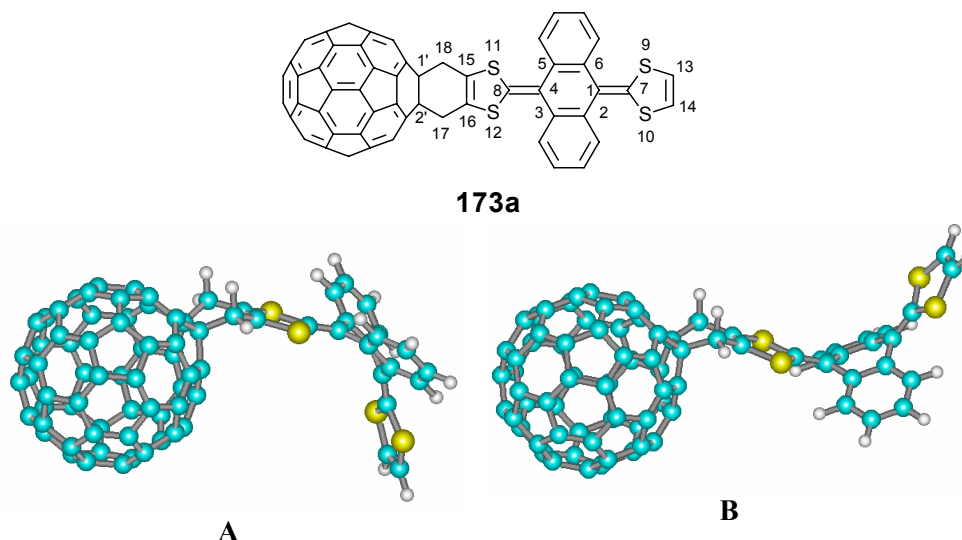


Figura 87. Geometría optimizada para el cicloaducto **173a**. La numeración arbitraria utilizada en el texto se representa en la parte superior de la Figura.

Para el isómero más estable, la distancia entre el anillo de 1,3-ditioi más próximo al C_{60} y la superficie de éste es de $4,36 \text{ \AA}$, distancia demasiado grande para que se observe una banda correspondiente a un proceso de transferencia electrónica en su espectro UV-vis. Dicha transición debería corresponder a una transferencia electrónica entre el HOMO ($-8,03 \text{ eV}$), el cual residiría en el fragmento dador, y el LUMO ($-2,82 \text{ eV}$) localizado en la subunidad aceptora de C_{60} .

Al igual que sucede en las diádas anteriormente estudiadas, los cálculos teóricos permiten determinar que la cavidad existente entre los dos anillos de 1,3-ditioi del dador es de $8,97 \text{ \AA}$ (C14-C15), distancia mayor que el diámetro del propio C_{60} y que posibilitaría algún tipo de interacción entre las dos subunidades electroactivas en el estado sólido.

La longitud de enlace C1'-C2' calculada es de $1,59 \text{ \AA}$, ligeramente menor que la determinada por Rubin y col.^{179b} mediante difracción de rayos-X para cicloaductos Diels-Alder ($1,62 \text{ \AA}$). El ángulo torsional para el bote (C1'-C18-C17-C16) es de $137,1^\circ$. Así, la alta barrera de inversión observada en los compuestos

173a-c puede atribuirse a las tensiones angulares y de torsión de las estructuras debido a la rigidez del esqueleto de C₆₀.^{179b,182} Los valores intermedios de ΔG^\ddagger (61,0 kJ/mol) y planaridad (135 °) encontrados por Rubin^{179b} se correlacionan bastante bien con esta explicación. Aunque un aumento adicional en el valor de ΔG^\ddagger puede también atribuirse a la rigidez del fragmento dador.

1.3.2.2.- SÍNTESIS DE DÍADAS CON TTFs π -EXTENDIDOS MEDIANTE CICLOADICIÓN DIELS-ALDER DE DERIVADOS DE ANTRACENO.

El anillo de antraceno y sus derivados son compuestos aromáticos policíclicos muy útiles. Aparte de sus propiedades fluorescentes, son de interés práctico como sensores y marcadores biológicos o como sistemas supramoleculares.²⁶⁹

Por otro lado, los derivados de antraceno son sistemas fotocromicos activos: dimerizan mediante irradiación, y estos dímeros revierten a sus monómeros por fotólisis, a longitudes de onda menores, o por termólisis.²⁷⁰

Por estos motivos, existen numerosos grupos de investigación trabajando en la determinación de la influencia de los sustituyentes sobre las propiedades fotofísicas y fotoquímicas de antracenos.

En concreto, estos grupos funcionales se han empleado en la química de fullerenos como elementos de bloqueo estérico en la superficie del [60]fullereno, regulando de esta manera la regioselectividad en la formación de bisaductos. También han sido empleados como grupos protectores, ya que se eliminan fácilmente mediante calefacción.²¹⁷

Este conjunto de propiedades tan prometedoras nos impulsaron a preparar sistemas análogos de antraceno, pero que incorporaran TTFs π -extendidos. Así, este otro tipo de unión covalente rígida, nos permitiría establecer las bases de la TE en los estudios fotofísicos de díadas C₆₀-dador. Por otro lado, mediante la utilización de un protocolo desprotección-protección, estos derivados pueden ser el trampolín hacia sistemas multicromofóricos más elaborados. Veamos pues, los aspectos más interesantes de la síntesis y propiedades de estos sistemas.

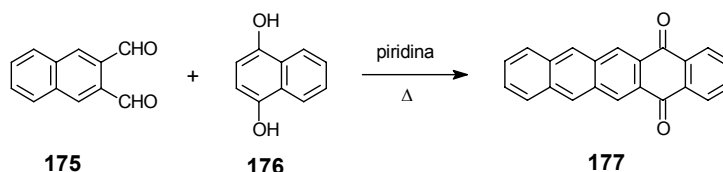
269. H. Ihlmels, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 1595.

270. G. McSkimming, J. H. R. Tucker, H. Bouas-Laurent, J.-P. Desvergne, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39, 2167.

1.3.2.2.1.- 5,14-Pentacenquinona.

Este derivado se obtiene por reacción directa de naftalen-2,3-dicarboxaldehído (**175**) y 1,4-dihidronaftaleno (**176**) siguiendo el procedimiento previamente descrito en la literatura. (Esquema 47).²⁷¹

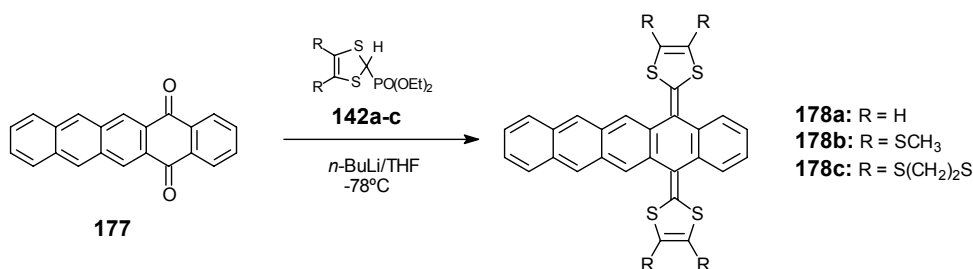
La 5,14-pentacenquinona (**177**) precipita en el medio de reacción como un sólido anaranjado. Se obtiene con un rendimiento del 65 %.



Esquema 47

1.3.2.2.2.- TTFs π -extendidos derivados de pentaceno.

Los dadores derivados de 5,14-pentacenquinona **178a-c** se prepararon de acuerdo con la metodología anteriormente desarrollada en nuestro grupo de investigación (Esquema 48).^{109c}



Esquema 48

El dato estructural más significativo de estos compuestos es la presencia de una banda, situada a 400-500 nm, cuyo valor de λ_{max} se comprobó que dependía del número de anillos bencénicos fusionados al sistema dador.

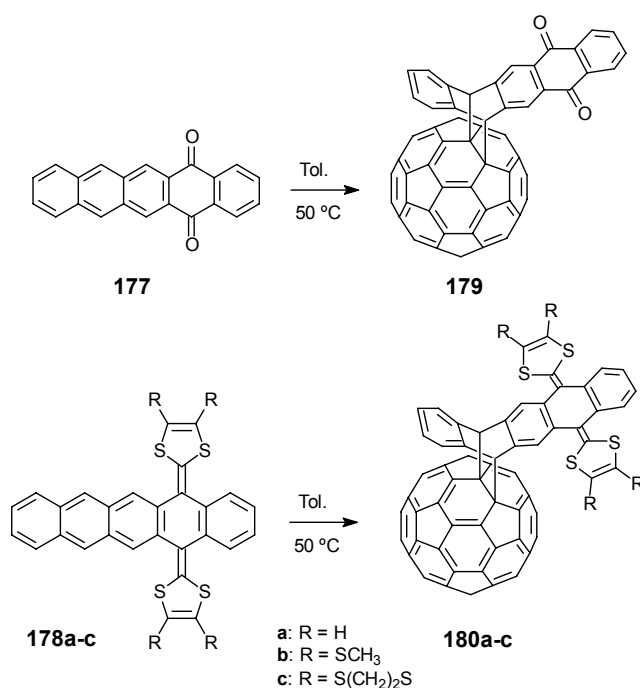
Cálculos teóricos permiten predecir cómo esta benzoanulación lateral provoca la introducción de nuevos orbitales de baja energía no ocupados, correspondientes a las subunidades poliacénicas. Para el sistema **178a**, la transición HOMO-LUMO corresponde claramente a una transferencia electrónica desde el fragmento de 1,3-ditioal al fragmento de antraceno fusionado, el cual actúa como subunidad aceptora.

271. B. Serpaud, Y. Lepage, *Bull. Chim. Fr.*, **1977**, 5, 539.

Por tanto, el desplazamiento batocrómico observado experimentalmente para el compuesto **178a**, con respecto por ejemplo a **158**, no es debido a la deslocalización del sistema π , sino a un proceso de transferencia de carga intramolecular.^{109c}

1.3.2.2.3.- Síntesis de cicloaductos Diels-Alder con C_{60} y TTFs derivados de pentaceno.

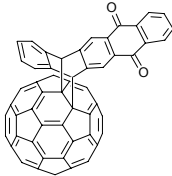
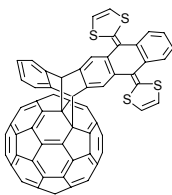
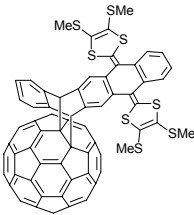
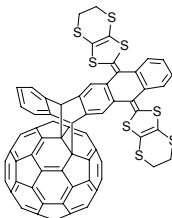
Las reacciones de cicloadición al C_{60} se llevan a cabo mediante la adición de 5,14-pentacenquinona (**177**) o los dihidropentacenos correspondientes (**178a-c**), en cantidades equimolares, y empleando tolueno como disolvente a 50 °C (Esquema 49).



Esquema 49

La evolución de la reacción se sigue mediante cromatografía en capa fina, y se detiene cuando se empieza a observar la reversión de la reacción. Los monoadductos obtenidos, tras su purificación mediante cromatografía en columna sobre sílica gel, fueron caracterizados empleando las técnicas espectroscópicas habituales.

Tabla 15. Datos de ^1H -RMN para los cicloaductos **179** y **180a-c**.

Compuesto	Aromáticos	$\text{CH}_{\text{puente}}$	R
 179	7,54-7,57, m, 2H 7,83-7,87, m, 4H 8,30-8,40, m, 2H 8,72, s, 2H	6,04, s, 2H	—
 180a	7,46-7,48, m, 2H 7,54-7,57, m, 2H 7,70-7,73, m, 2H 7,81-7,86, m, 2H 8,07, s, 2H	5,85, m, 2H	6,29, m, 4H
 180b	7,34-7,37, m, 2H 7,40-7,48, m, 2H 7,59-7,62, m, 2H 7,76-7,78, m, 2H 7,98, s, 2H	5,92, s, 2H	2,20, s, 6H 2,35, s, 6H
 180c	7,37-7,38, m, 2H 7,46-7,57, m, 3H 7,78-7,81, m, 1H 7,90-7,93, m, 2H 8,02, s, 1H 8,43, s, 1H	5,93, s, 1H 5,90, s, 1H	3,25-3,33, m, 8H

La Tabla 15 recoge los datos de ^1H -RMN de estos derivados, siendo lo más representativo, la aparición de señales a δ 5,85-6,04 correspondientes a los hidrógenos cabeza de puente. Adicionalmente, aparecen a \sim 6,29 ppm los hidrógenos en el anillo de 1,3-ditio para **180a**, a 2,20 ppm los protones correspondientes a los SCH_3 de **180b** y a 3,25-3,33 ppm los $(\text{SCH}_2)_2$ de **180c**. Estas señales características presentan multiplicidades diferentes en unos derivados u

otros, debido a la existencia de dos conformaciones en cada uno de ellos, en función de los anillos de 1,3-ditioi, como consideraremos en un apartado posterior.

Para la estructura **180b**, se han realizado experimentos de ^1H -RMN a alta temperatura, con objeto de obtener un espectro de mejor resolución, como consecuencia de una aceleración en el proceso de interconversión de isómeros, así cómo para determinar exactamente la temperatura a partir de la cual se da el proceso retro-Diels-Alder. En la Figura 88 se muestran los cambios que se operan en el espectro de ^1H -RMN para los protones cabeza de puente y para los correspondientes al agrupamiento SCH_3 , que son los más característicos. La zona aromática, a su vez, va cobrando complejidad con el aumento de la temperatura.

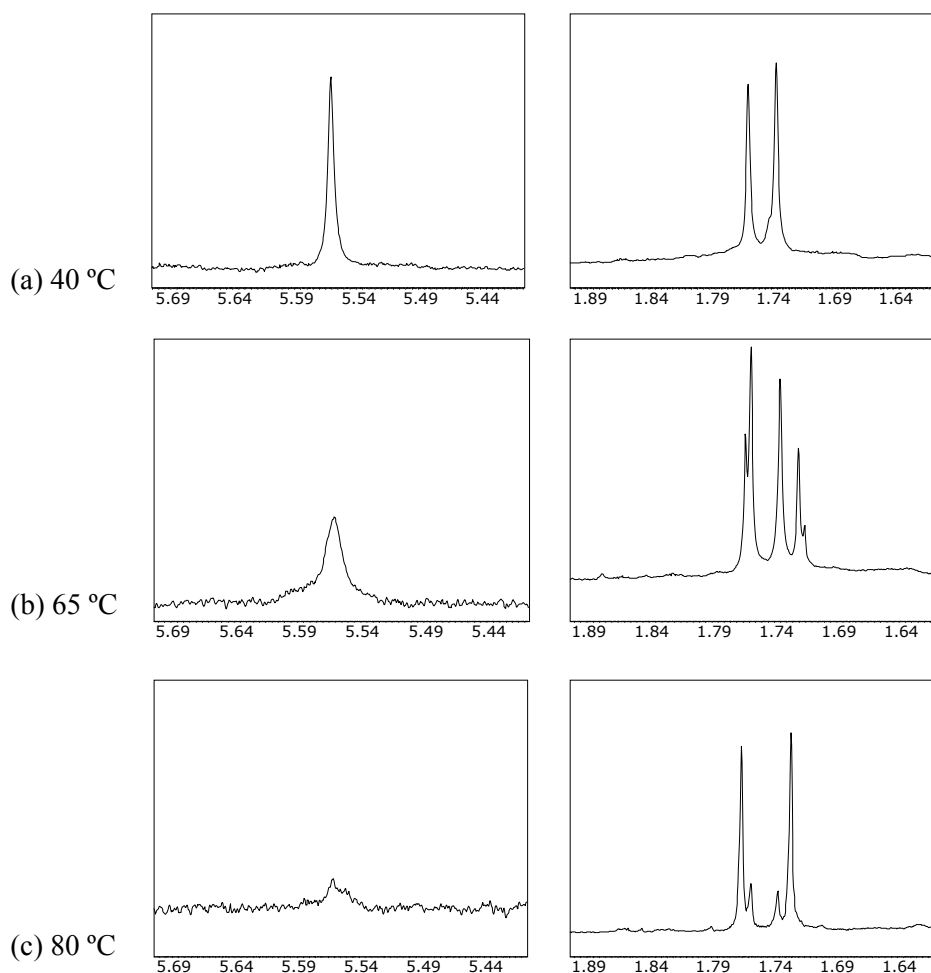


Figura 88. Espectros de ^1H -RMN para el cicloaducto **180b** a diferentes temperaturas en tolueno- d_8 (desplazamiento químico en ppm).

En un principio, la señal de los protones cabeza de puente aparece como un singlete y los grupos metiltio como dos singletes que integran para 6H cada uno. Con el incremento paulatino de la temperatura, la señal de los H puente se va ensanchando a la vez que disminuye en intensidad, los grupos SCH₃ se desdoblan en cuatro (tenemos presentes en el medio las estructuras **178b** y **180b** como consecuencia de la reacción retro-Diels-Alder). El proceso se inicia aproximadamente a 50 °C y evoluciona en el intervalo de 50-80 °C. A 80 °C el espectro registrado es prácticamente el de **178b**, a pesar de que queda una señal residual de los hidrógenos puente en el cicloaducto **180b**.

Se han realizado los espectros de ¹³C-RMN de los compuestos **179** y **180a,b**. El número de señales en la zona correspondiente a los carbonos *sp*² (27-43) nos indica que la molécula posee un plano de simetría (C_s). Estos cicloaductos Diels-Alder muestran los carbonos cuaternarios *sp*³ del C₆₀ a δ 71,9-72,8 y los carbonos cabeza de puente a δ 58,2-58,4 (Figura 89). Se confirma, por tanto, la unión [6,6] del [60]fullereno. El espectro de ¹³C-RMN de **180c** no pudo registrarse debido a su considerable menor solubilidad.

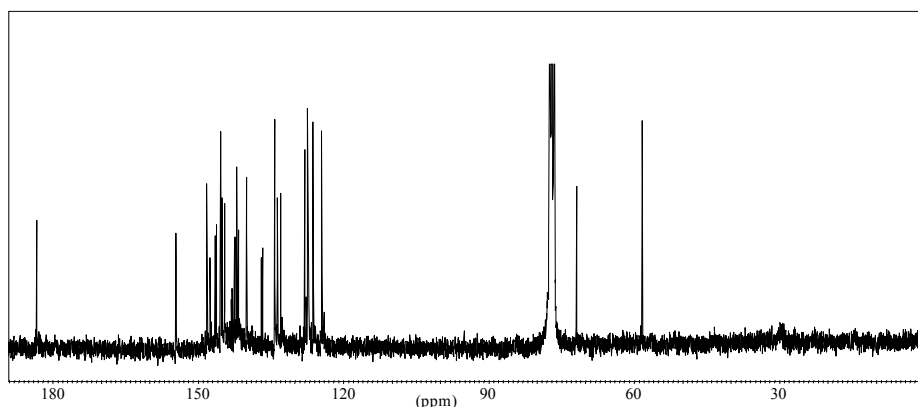


Figura 89. Espectro ¹³C-RMN del cicloaducto **179** en CDCl₃.

Los espectros UV-vis de estos derivados muestran la presencia de la banda en torno a 430 nm, característica de organofullerenos con un enlace transanular cerrado.

Asimismo, los espectros IRTF de **179** y **180a-c** presentan una banda intensa y aguda en torno a 525 cm⁻¹ característica de los derivados de C₆₀.

Los cicloaductos sintetizados muestran iones moleculares (M⁺) de baja intensidad. La fragmentación principal es una retro-Diels-Alder en el enlace que une C₆₀ al dador. Los fragmentos diénico [M⁺-C₆₀] y énico (C₆₀) se observan muy claramente.

i) Estudio electroquímico.

Los potenciales de reducción y oxidación de estos compuestos se obtuvieron mediante medidas de voltamperometría cíclica a temperatura ambiente. El estudio se realizó empleando CH_2Cl_2 o tolueno/acetonitrilo (4/1) como disolventes y perclorato de tetrabutilamonio como electrolito soporte.

En la Tabla 16 aparecen recogidos los valores de potencial obtenidos para los compuestos **179** y **180a-c**, junto con los datos de C_{60} , 5,14-pentacenquinona (**177**) y **158** como compuestos de referencia.

Los voltamperogramas de estos derivados muestran, además de las tres o cuatro (según la ventana que proporciona el disolvente) primeras ondas de reducción cuasirreversibles correspondientes a la reducción de la unidad de C_{60} al mono, di y trianión respectivamente, la presencia de las ondas de reducción u oxidación de los sustituyentes orgánicos presentes en la molécula.

Tabla 16. Potenciales redox de los cicloaductos **179** y **180a-c**. (Los valores son en tolueno/ CH_3CN (4/1) y los comprendidos entre paréntesis para CH_2Cl_2).

Comp. ^a	E^1_{ox}	$E^{\text{Sust. Org}}_{\text{red}}$	E^1_{red}	E^2_{red}	E^3_{red}	E^4_{red}
C_{60}	—	—	-0,60	-1,07	-1,64	-1,93
177	—	(-1,13); (-1,45)	—	—	—	—
158	0,45	—	—	—	—	—
179	—	-1,07; -1,62 (-0,93); (-1,42)	-0,64 (-0,67)	-1,07 (-1,09)	-1,70 (-1,65)	-2,28
180a	0,52 (0,46)	—	-0,68 (-0,69)	-1,08 (-1,08)	-1,66 (-1,63)	-2,20
180b	0,60 (0,56)	—	-0,65 (-0,66)	-1,00 (-1,00)	-1,72 (-1,65)	-2,33
180c	0,58 (0,51)	—	-0,66 (-0,69)	-1,02 (-1,11)	-1,64 (-1,60)	—

^a En V vs SCE; GCE; $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ (0,1 M); 200 mV/s.

Se comprueba, por un lado, el desplazamiento catódico de los valores de potencial de reducción correspondientes al C_{60} . Generalmente este efecto se observa, como ya hemos mencionado, en 1,2-dihidrofullerenos y se debe a la saturación de un doble enlace [6,6] de su estructura.²⁴⁸

Por otro lado, las ondas de reducción de la unidad de pentacenquinona en el derivado **179** (Figura 90) se encuentran desplazadas a valores menos negativos que en la molécula sin sustituir debido, posiblemente, a la proximidad de la unidad electroaceptora de C_{60} .

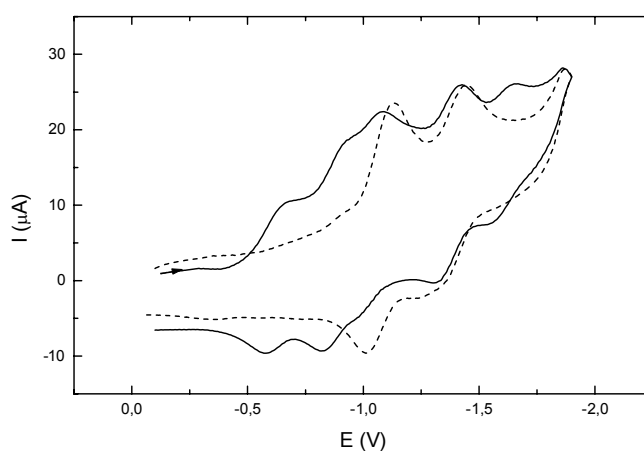


Figura 90. Voltamperograma cíclico de 5,14-pentacenquinona (**177**) (---) y **179** (—) en CH_2Cl_2 .

El empleo de un disolvente u otro no tiene un efecto significativo en los potenciales redox. En todo caso, las variaciones son debidas probablemente a la mejor solubilidad de los cicloaductos Diels-Alder preparados en CH_2Cl_2 . Esto hace que, en algunos casos, la definición de las señales sea mejor. A modo de ejemplo, en la Figura 91 se muestra el voltamperograma cíclico del cicloaducto **180a** en ambos disolventes.

Respecto a la zona de oxidación, estos compuestos presentan un comportamiento análogo al descrito para otros sistemas de TTF π -extendido. La presencia de una única onda de oxidación cuasireversible, correspondiente a dos electrones, y que conduce a la formación del dicatión. Adicionalmente, esta onda se desplaza anódicamente a medida que disminuye la capacidad dadora del TTF π -extendido en el orden **180a** > **180c** > **180b**.

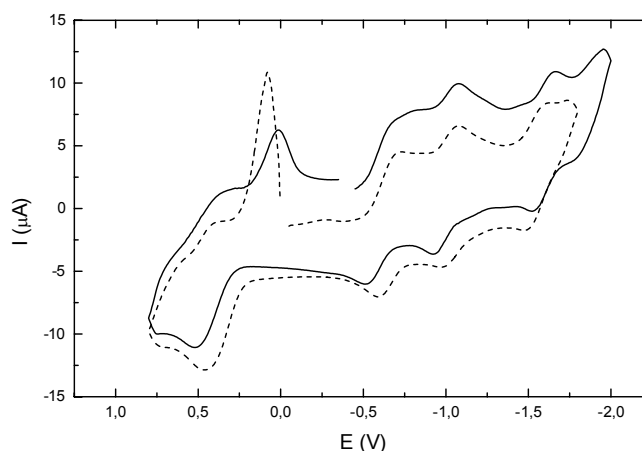


Figura 91. Voltamperograma cíclico para el compuesto **180a** en Tolueno/ CH_3CN (4/1) (—) y en CH_2Cl_2 (---).

ii) Geometría molecular y estructura electrónica.

Debido a la dificultad para conseguir cristales válidos para su estudio por difracción de rayos-X, se ha llevado a cabo el cálculo teórico a nivel semiempírico (PM3) de la geometría del compuesto **180a**, para conocer la estructura de estos nuevos derivados de C_{60} .

De manera análoga a las diádas preparadas mediante cicloadición 1,3-dipolar o Diels-Alder, se pueden obtener dos conformeros diferentes en función de la posición de los anillos de 1,3-ditioi respecto al C_{60} (Figura 92).

La diferencia de energía calculada teóricamente entre los conformeros **A** y **B** es tan sólo de 0,27 Kcal/mol, resultando ser ligeramente más estable el isómero **A**, en el que los anillos de 1,3-ditioi están hacia arriba (Figura 92).

Los cálculos teóricos indican que la geometría del dador es de tipo “mariposa”, del mismo modo que sucedía para los sistemas anteriores. En este caso, los ángulos α (C2-C1-C4-C5) y γ (C7-C2-C6-C5), que determinan la desviación de la planaridad, son de $141,3^\circ$ y $31,4^\circ$ respectivamente, coincidiendo muy bien con los valores obtenidos previamente tanto teórica como experimentalmente.¹⁰⁹

La distancia calculada entre los átomos de azufre de los anillos de 1,3-ditioi y la superficie del C_{60} , en el caso del isómero más estable es de $6,16 \text{ \AA}$, demasiado grande para que se pueda observar una transferencia de carga entre el HOMO ($-8,00 \text{ eV}$), localizado principalmente en el grupo dador, y el LUMO ($-2,73 \text{ eV}$), que reside principalmente en el [60]fullereno, lo que justificaría los datos obtenidos en los espectros electrónicos.

La cavidad existente entre los anillos de 1,3-ditiol (C14-C15) es de 9,45 Å, por lo que podría, por tanto, dar lugar a interacciones intermoleculares en estado sólido entre la subunidad dadora de una molécula y la aceptora de otra vecina.

Otros datos estructurales de interés son la distancia C1'-C2' que es de 1,59 Å, o los ángulos que determinan el puente entre ambas unidades electroactivas, que son los recogidos en la Figura 92a.

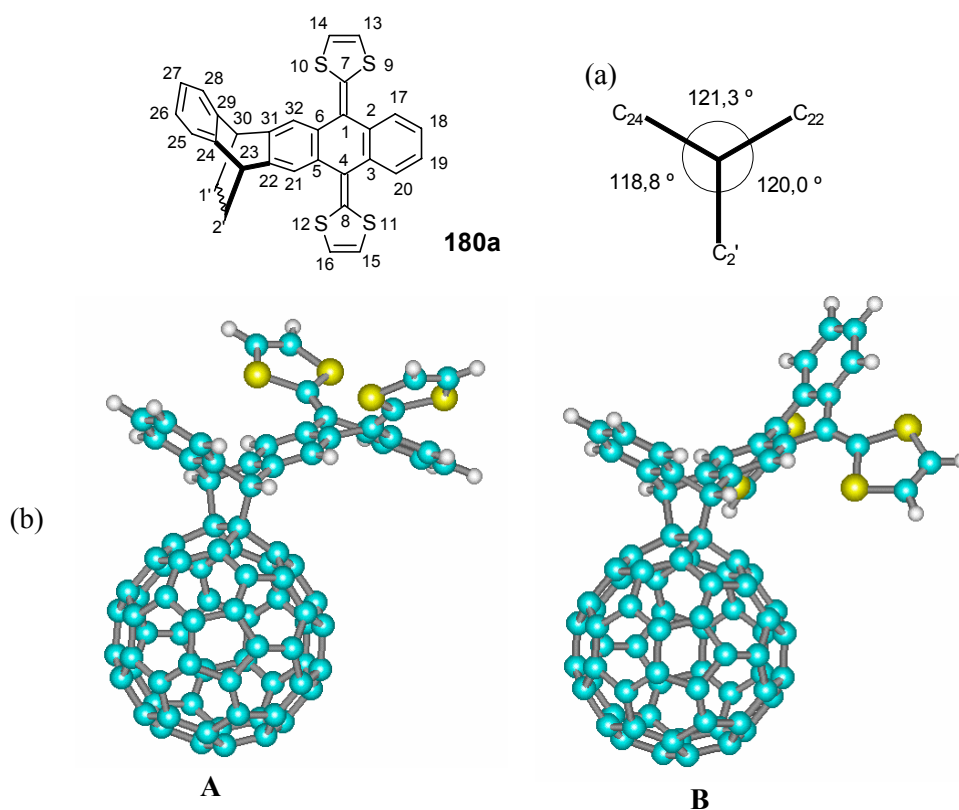


Figura 92. (a) Datos más relevantes de ángulos de enlace para **180a**. (b) Conformaciones de mínima energía (**A** y **B**) calculadas para la díada **180a**. La numeración arbitraria utilizada en el texto se representa en la parte superior de la Figura.

1.3.2.3.- Estudio fotofísico de las díadas C₆₀-TTF π-extendido obtenidas mediante cicloadición Diels-Alder.

Una de las estrategias desarrolladas más recientemente en nuestro grupo de investigación, consiste en la unión al esqueleto de C₆₀ de moléculas orgánicas dadoras (TTFs π-extendidos) que ganan aromaticidad y planaridad en procesos de oxidación. Estas especies, como ya hemos comentado en otros apartados de esta

Memoria, estabilizan el estado con separación de cargas en procesos de TE (Figura 93).¹¹¹

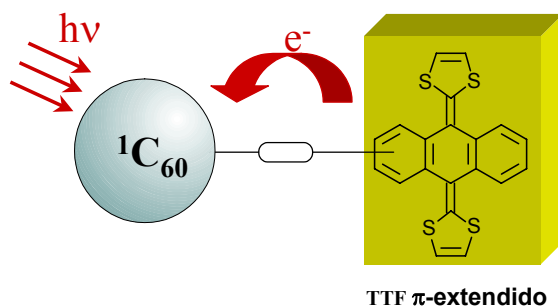


Figura 93. Transferencia electrónica fotoinducida en sistemas TTF π -ext- C_{60} .

Las díadas **173a-c** y **180a-c**, presentadas en las páginas anteriores, vienen a completar el estudio iniciado con estructuras de tipo fulleropirrolidina^{111b} o fulleroide y metanofullereno.^{111c}

El estudio fotofísico de estas díadas ha sido realizado, al igual que en el caso de los sistemas tricromofóricos **155** y **157a-c**, por el Prof. D. M. Guldi de la Universidad de Notre Dame (U.S.A.).

Para estas medidas, se ha utilizado como referencia una fulleropirrolidina con un grupo solubilizante de trietilenglicol (TEG). En esta referencia, tras la excitación inicial, que genera fullereno en estado excitado singlete, se da un cruce intersistémico correspondiente a la transición prohibida que conduce al estado triplete del $[60]$ fullereno. Así, se puede observar cómo la absorción correspondiente al $^1C_{60}^*$ decae en la región de 900 nm, mientras que la absorción triplete-triplete aparece en la región de 700 nm (véase Figura 72). Este proceso se produce en un tiempo de 1,8 ns que, como veremos enseguida, es muy superior al de los sistemas **173a-c** y **180a-c** (Tabla 18).

Este estado triplete para TEG, se forma cuantitativamente y muestra bandas de absorción características a 360 y 700 nm. Por último, se produce la recuperación de C_{60} , siendo el tiempo de vida del estado triplete aproximadamente de 100 μ s, cuando la concentración y la potencia láser no son excesivamente elevadas.

En el análisis de propiedades en estados excitados, una herramienta muy útil es la espectroscopía de fluorescencia. Por ello, estas díadas fueron investigadas, en primer lugar, por esta técnica. En disolventes poco polares como tolueno, todas ellas muestran una marcada disminución en el rendimiento cuántico de la fluorescencia con respecto a la referencia (TEG). Además, el cambio de polaridad

del disolvente, de tolueno a benzonitrilo, produce un incremento notable en la desactivación de esta fluorescencia (Tabla 17) (Figura 94).

Tabla 17. Rendimientos cuánticos de la fluorescencia para las díadas **173a-c** y **180a-c**.

Compuesto	Rendimiento cuántico de la fluorescencia en tolueno [$\phi \times 10^4$]	Rendimiento cuántico de la fluorescencia en benzonitrilo [$\phi \times 10^4$]
173a	0,68	0,25
173b	1,24	0,41
173c	1,02	0,32
180a	0,50	0,18
180b	0,88	0,29
180c	0,63	0,20

Sin embargo, la referencia no experimenta variación alguna en función de la polaridad del disolvente. De acuerdo con esta observación, y considerando la estructura rígida en estas díadas, esto sugeriría que esta desactivación del estado excitado singlete es consecuencia de una transferencia electrónica intramolecular a través de enlace.

Una observación muy interesante es el hecho de que la variación en la desactivación de la fluorescencia depende de la funcionalización en el TTF π -extendido y, por tanto, de los potenciales de oxidación del dador. Este comportamiento ya había sido observado en sistemas de TTF en los que el *gap* HOMO-LUMO se modulaba en función de la sustitución en los anillos de 1,3-ditioi.¹⁰²

Así, en las díadas **173a-c** y **180a-c** la sustitución de los hidrógenos en el anillo de 1,3-ditioi para **173a** ó **180a** por los grupos SMe o $S(CH_2)_2S$, altera los potenciales de oxidación en los fragmentos de TTF π -extendido (Tablas 14 y 16) y, de acuerdo con estos nuevos potenciales de oxidación, la eficiencia de la desactivación de la fluorescencia disminuye en **173b,c** y **180b,c**.

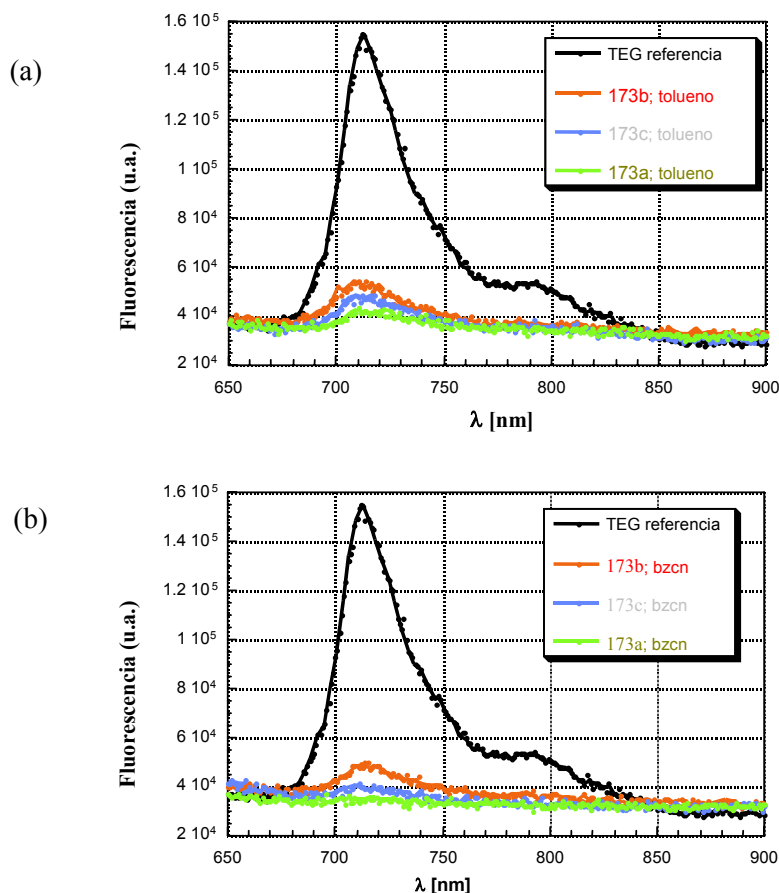


Figura 94. Espectro de fluorescencia de las díadas **173a-c** y, del sistema de referencia en: (a) tolueno, (b) benzonitrilo.

A continuación, los experimentos de absorción transitoria permiten examinar la dinámica de desactivación del proceso que se observa por los experimentos de fluorescencia y los fotoproductos que se forman en las díadas **173a-c** y **180a-c** tras la excitación del C_{60} . Así, para conocer el comportamiento en estas díadas, se registraron espectros de absorción con resolución temporal. En estos, inmediatamente después de una excitación láser en la escala de pico o nanosegundos (con pulsos de 355 ó 337 nm), en concreto a 355 nm en una disolución de tolueno, se produce la formación instantánea de una nueva especie a 900 nm. Dicha especie se corresponde con el estado excitado singlete del fullereno.

Esta absorción singlete-singlete se desactiva rápidamente con una constante que depende, igual que la fluorescencia, de la fortaleza del dador y de la polaridad del disolvente (Tabla 18).

Un efecto similar se nota en benzonitrilo, aunque la desactivación es más eficiente que en tolueno. Además, ninguna de estas díadas muestra una absorción triplete-triplete apreciable (en el intervalo de 690 a 740 nm).

Tabla 18. *Tiempo de vida (τ) para el estado excitado singlete de las díadas **173a-c** y **180a-c**.*

Compuesto	Tiempo de vida en tolueno (ns)	Tiempo de vida en benzonitrilo (ns)
173a	0,213	0,068
173b	0,306	0,120
173c	0,244	0,106
180a	0,177	0,050
180b	0,260	0,098
180c	0,200	0,066

La evidencia de una TE se obtiene por la detección de las especies radicálicas de cargas separadas. La absorción del catión radical del TTF π -extendido se desplaza de acuerdo a la sustitución en el dador y aparece en el intervalo de 650 a 680 nm. De modo análogo, la absorción del anión-radical del C₆₀ aparece en torno a 1000 nm para **173a-c** y en torno a 1040 nm para **180a-c** (Figura 95).

Estas bandas han sido confirmadas mediante experimentos complementarios de radiólisis de pulso. En este tipo de ensayos, mediante inducción radicálica se produce la oxidación del TTF o la reducción de fullereno en muestras patrón, lo que permite caracterizar estas especies de forma inequívoca, y comparar estos valores con los obtenidos para las díadas estudiadas.

A partir de la absorción del anión radical del C₆₀, se puede determinar el tiempo de vida del estado con separación de cargas (Tabla 19).

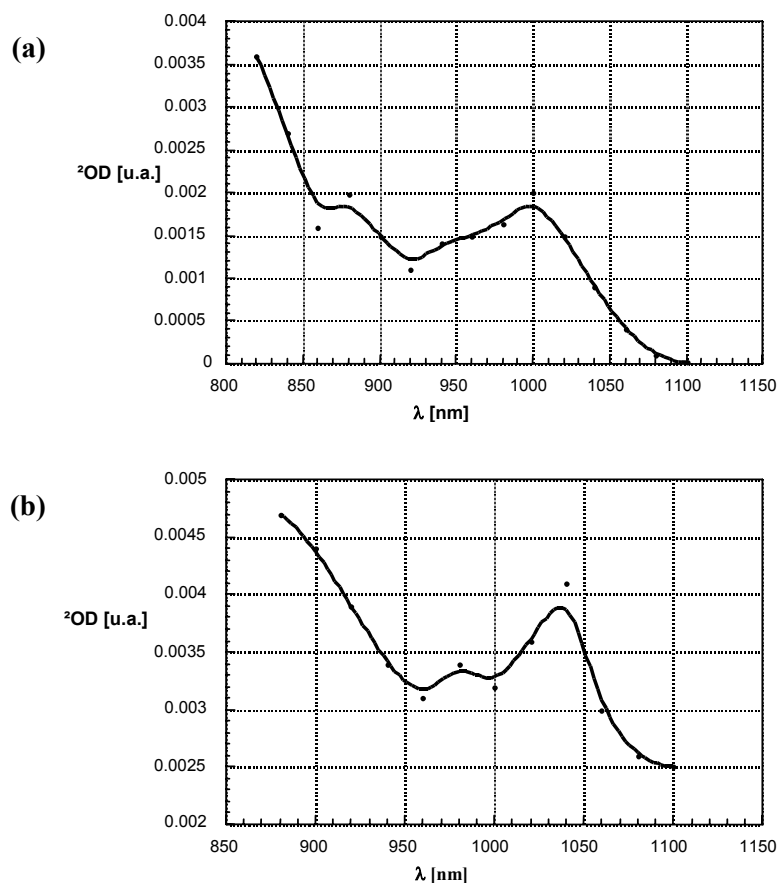


Figura 95. Absorción del anión radical de C_{60} para (a) **173b** y (b) **180b**.

Tabla 19. Tiempos de vida para el estado con separación de cargas en las díadas **173a-c** y **180a-c**.

Compuesto	Tiempo de vida en tolueno (ns)	Tiempo de vida en benzonitrilo (ns)
173a	13,1	173,5
173b	20,1	171,6
173c	11,8	166,8
180a	14,3	195,0
180b	18,5	203,0
180c	12,5	201,0

A la vista de los resultados obtenidos, no parece que la cinética de TE dependa en gran medida del tipo de funcionalización, ya que para ambos cicloaductos Diels-Alder se obtienen resultados muy similares, a pesar de que la unión se efectúa en un caso por el fragmento de 1,3-ditiol y en el otro por el de antraceno.

En general, los resultados de las díadas y tríadas presentadas en este Capítulo, son francamente buenos en comparación con los sistemas de tipo C_{60} -dador preparados hasta el momento. En estos sistemas TTF π -extendido, el tiempo de vida en el estado con separación de cargas llega a ser incluso mayor al de sistemas C_{60} -porfirina, que eran hasta el momento los más estudiados por su analogía con las moléculas que producen TE en los centros de reacción fotosintéticos.

En este sentido, la estabilización de los estados de cargas separadas ($D^{\bullet+}-A^{\bullet-}$), que producen específicamente los TTFs π -extendidos mediante la ganancia de aromaticidad y planaridad, ya está siendo empleada en nuestro grupo de investigación en aproximaciones que además mejoran el tiempo de vida del estado con separación de cargas, tales como el incremento de la distancia entre ambas unidades electroactivas, o la utilización de sistemas multicomponente (tríadas, tétradas, péntadas...) (Figura 96).

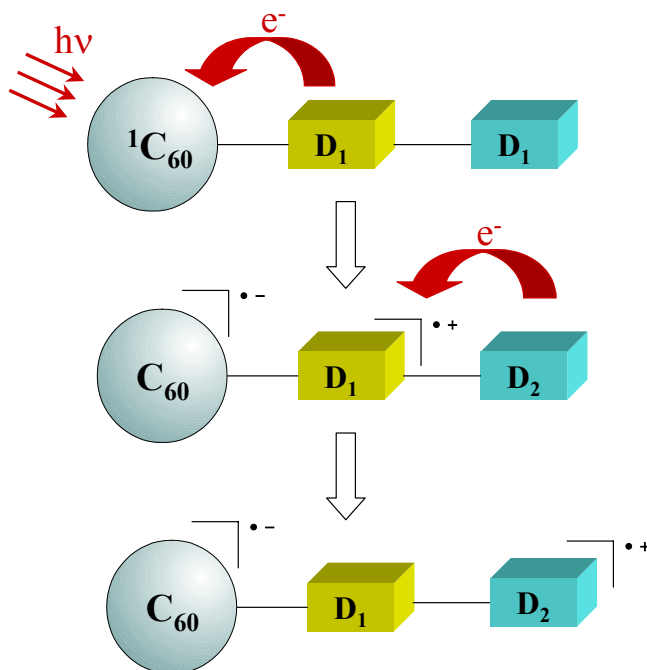


Figura 96. Gradiente de centro redox para mejorar el tiempo de vida en estados con separación de cargas.

1.3.3.- SÍNTESIS DE ESPIROMETANOFULLERENOS MEDIANTE ADICIÓN DE DIAZOCOMPUESTOS. REACCIÓN RETRO-BINGEL.

La reacción de cicloadición de diazocompuestos al [60]fullereno conduce, como ya se ha visto en la parte de Antecedentes, a metanofullerenos y fulleroides.

Esta aproximación sintética para la obtención de nuevos organofullerenos con mayor afinidad electrónica que el propio C₆₀ se ha empleado en la preparación de sistemas que presentan un efecto “periconjugativo”.^{173,174}

Wudl y Martín describieron las propiedades electroquímicas de los metanofullerenos **81a** y **82a**, que contienen adendos de tipo quinona (Figura 50, pag. 74).¹⁷⁴ Estos compuestos presentaban una electroquímica irreversible, probablemente debida a la rotura de uno de los enlaces ciclopropánicos que conectan el resto orgánico con el C₆₀.^{174a} Cálculos teóricos y medidas de EPR muestran la evidencia mecanística de esta apertura de anillo.

Por otro lado, la recientemente descubierta reacción retro-Bingel,²³¹ puede constituir una metodología muy útil en la derivatización de fullerenos, ya que la presencia de grupos que se eliminan fácilmente en la superficie del C₆₀ controla la formación de regioisómeros y regula la regioquímica en reacciones de adición al fullereno. Además, esta reacción permite obtener regioisómeros que resultan inaccesibles por otras vías.^{233,234}

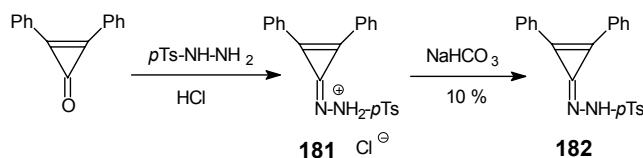
Con estas dos premisas experimentales, nos planteamos analizar el comportamiento electroquímico de organofullerenos del tipo **81a**, en lo que pensábamos que podía ser un nuevo proceso de tipo retro-Bingel.

Hasta la fecha, los únicos aductos de fullereno que revertían en su reacción con [60]fullereno vía electroquímica, eran aductos tipo Bingel. Con el trabajo que a continuación se presenta, la reacción retro-Bingel se hace también extensible a compuestos de naturaleza quinónica, lo que supone nuevas oportunidades y una ampliación de las posibilidades de este método para su empleo rutinario como grupo protector en la transformación sintética de derivados de fullereno.

1.3.3.1.- Síntesis de diazocompuestos.

La síntesis de la *p*-tosilhidrazona de difenilciclopropenona (**182**) (Esquema 50), que se utilizará para generar *in situ* el correspondiente diazocompuesto, se ha llevado a cabo mediante el procedimiento previamente descrito en la literatura.²⁷²

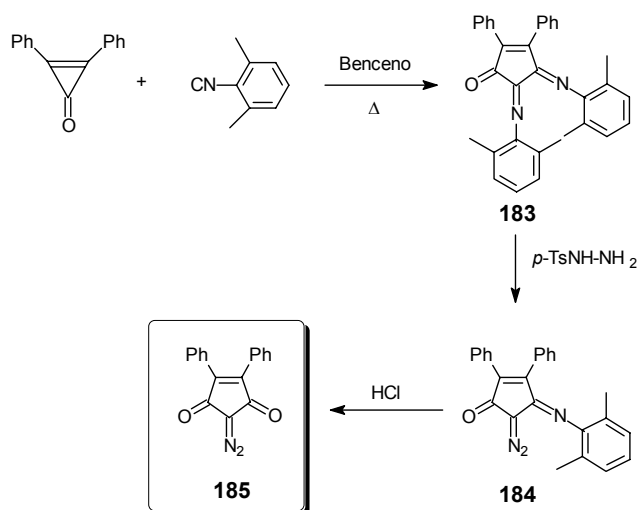
272. (a) Y. Kitahara, H. Furamizu, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **1964**, 37, 1897; (b) W. M. Jones, M. E. Stowe, E. E. Lester, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 1849.



Esquema 50

La reacción de condensación de difenilciclopropenona con *p*-tosilhidrazida en medio ácido conduce a la precipitación del correspondiente clorhidrato (**181**), que cuando se agita con una disolución de bicarbonato sódico al 10 % libera la hidrazona **182**.

La síntesis de 2-diazo-4,5-difenilciclopenten-1,3-diona²⁷³ se ha realizado según el siguiente Esquema:



Esquema 51

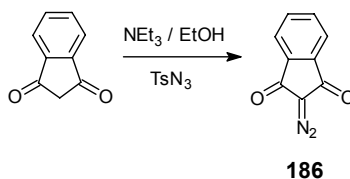
La obtención de 2,3-bis(2,6-dimetilfenilimino)-4,5-difenilciclopenten-1-ona (**183**) se lleva a cabo mediante reacción en benceno de la cetona de partida y 2,6-

273. N. Obata, T. Takizawa, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 39, 3403.

dimetilfenilisonitrilo.²⁷⁴ El tratamiento posterior de **183** con *p*-tosilhidrazida conduce al compuesto **184** con un rendimiento del 76 %.

Finalmente, la hidrólisis de **184** en medio ácido da lugar al diazocompuesto **185** de forma cuantitativa.

Por último, se ha sintetizado la 2-diazo-1,3-indandiona (**186**) (Esquema 52) por tratamiento de tosilazida²⁷⁵ en medio básico, de acuerdo con el procedimiento descrito por Spangler *et al.*²⁷⁶ en 1977.

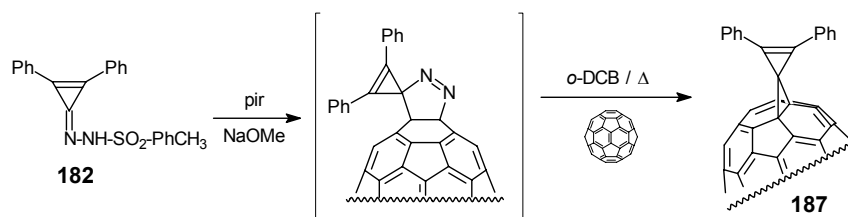


Esquema 52

La obtención del diazocompuesto **186** mediante este procedimiento transcurre con buen rendimiento (91 %).

1.3.3.2.- Reacción de cicloadición de la *p*-tosilhidrazona de difenilciclopropenona (**182**) al C₆₀.

La reacción de cicloadición al C₆₀ del diazocompuesto derivado de difenilciclopropenona generado *in situ* a partir de la correspondiente hidrazona conduce al organofullereno **187**, como se muestra en el siguiente Esquema:



Esquema 53

274. Este producto se obtiene por una modificación del procedimiento descrito por: I. Uge, U. Felzer, U. Eholzer, H. Knupfner, K. Offerman, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1965**, 77, 492, que consiste en la deshidratación de formamidas *N*-monosustituidas con carbonato de bis(triclorometil)trifosgeno en presencia de trietilamina.

275. W. E. Doering, C. H. De Puy, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 5955.

276. R. J. Spangler, J. H. Kim, M. P. Cava, *J. Org. Chem.*, **1977**, 42, 1697.

La descomposición de tosilhidrazonas inducidas por una base²⁷⁷ proporciona un medio adecuado para generar *in situ* la especie reactiva correspondiente y evitar así la posible descomposición de los diazocompuestos en el proceso de aislamiento.

La reacción se lleva a cabo en *o*-diclorobenceno a 65-70 °C. Transcurridas 27 horas no se observa evolución de la misma por lo que el crudo de reacción se purifica mediante cromatografía en columna, de la que se eluyen los productos con una mezcla ciclohexano/tolueno (10/1). En estas condiciones el rendimiento es de un 20 % (46 % basado en C₆₀).

Este producto (**187**) se ha caracterizado mediante las técnicas espectroscópicas habituales. En su espectro de ¹H-RMN se observan las señales aromáticas sin una distribución aparentemente simétrica, puesto que son dos multipletes que corresponden a cuatro y seis protones respectivamente a δ 7,69-7,64 y 7,47-7,41.

El espectro de ¹³C-RMN de **187** muestra la señal a δ 119,5 del *Cespiránico* muy desapantallada por la enorme tensión existente en el anillo de ciclopropeno, y a δ 77,2 los carbonos *sp*³ del C₆₀, confirmando la unión a un enlace [6,6]cerrado. La observación de otras 28 señales, en principio parece indicar una simetría C_s.

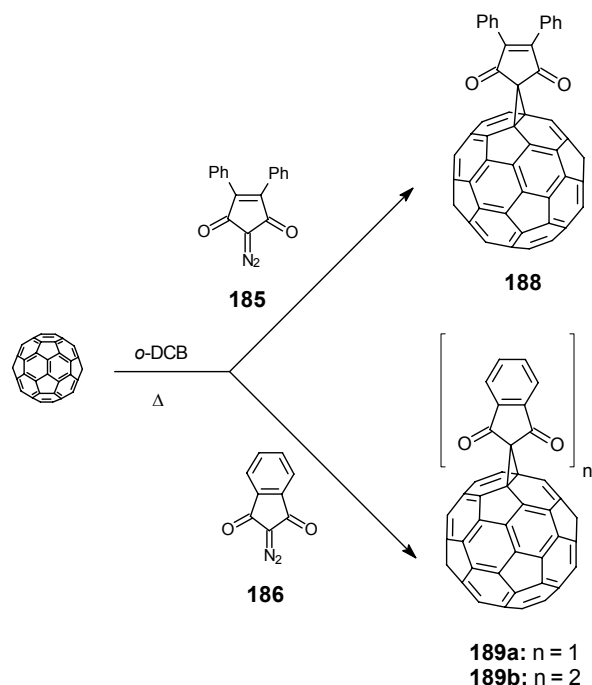
En el espectro IRTF se observa la señal característica del doble enlace en el ciclopropeno a 1712 cm⁻¹. Además, la espectroscopía de masas (MALDI-TOF) de **187**, muestra la presencia del ion molecular con un átomo de oxígeno (*m/z* 926), en un resultado curioso, pero que ya ha sido observado en algún otro organofullereno sometido a estas mismas condiciones experimentales.

1.3.3.3.- Reacción de cicloadición de 2-diazo-4,5-difenilciclopenten-1,3-diona (**185**) y 2-diazo-1,3-indandiona (**186**) con C₆₀.

La reacción de cicloadición de los diazocompuestos previamente sintetizados con C₆₀ conduce a la obtención de los organofullerenos representados en el Esquema 54.

Aunque este tipo de reacciones se da normalmente en condiciones fotoquímicas,¹⁷⁴ en nuestro caso, llevamos a cabo la reacción térmica de ambos diazocompuestos (**185** y **186**) en *o*-diclorobenceno a 80 °C y a reflujo, respectivamente. En ambos casos, se obtienen los productos de cicloadición esperados con rendimientos razonables (21-43 %).

277. (a) M. Regitz, *Synthesis*, **1972**, 351; (b) D. G. Farnum, *J. Org. Chem.*, **1963**, 28, 870; (c) I. Moritoni, T. Hosokawa, N. Obata, *J. Org. Chem.*, **1969**, 34, 670.



Esquema 54

En el caso del diazocompuesto **186**, la reacción proporciona también un 10 % de bisaductos regioisoméricos, que son aislados para su posterior estudio mediante electrólisis a potencial controlado (CPE).

Los compuestos obtenidos (**188** y **189a,b**) fueron caracterizados mediante las técnicas espectroscópicas habituales.

Los espectros de ¹H-RMN de estos derivados presentan las señales propias de las unidades de 4,5-difenilciclopenten-1,3-diona y 1,3-indandiona presentes en las moléculas. Se han realizado los espectros de ¹³C-RMN de **188** y **189a**, observándose los carbonos *sp*³ del C₆₀ a δ 77,2 para **188** y 74,1 para **189a**. Estos resultados indican que, en ambos casos, se ha formado el isómero termodinámicamente más estable con un enlace [6,6]transanular cerrado. La presencia de 18 señales en la zona correspondiente a los carbonos *sp*² para **189a** (Figura 97) revela que este derivado posee una simetría C_{2v}. En cambio, para **188**, se observan 31 señales de carbono *sp*², lo que en principio es indicativo de una simetría C_s. Por otro lado, los grupos carbonilo aparecen a δ 193,1 y 192,6 en esta estructura, mientras que para **189a** solamente se observa una señal a 193,1 ppm, de acuerdo con su simetría. Por último, las señales de los átomos puente se encuentran a δ 67,4 para **188** y a δ 64,6 para **189a**.

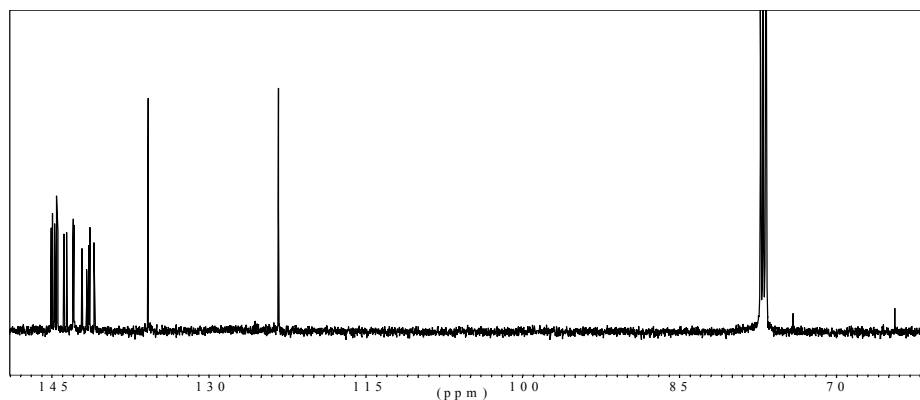


Figura 97. Espectro de ^{13}C -RMN para **189a** en CDCl_3 .

Los espectros IRTF de **188** y **189a,b** presentan, además de la banda correspondiente al carbono carbonílico, la señal intensa y aguda propia de C_{60} a 526 cm^{-1} para **188** y **189a** y a 525 cm^{-1} para **189b**.

En la Figura 98 se muestra el espectro UV-vis para **189a**, en el que se observa la banda de absorción débil característica de 1,2-dihidrofúllerenos a 432 nm, que también confirma la estructura de metanofúllerenos propuesta.

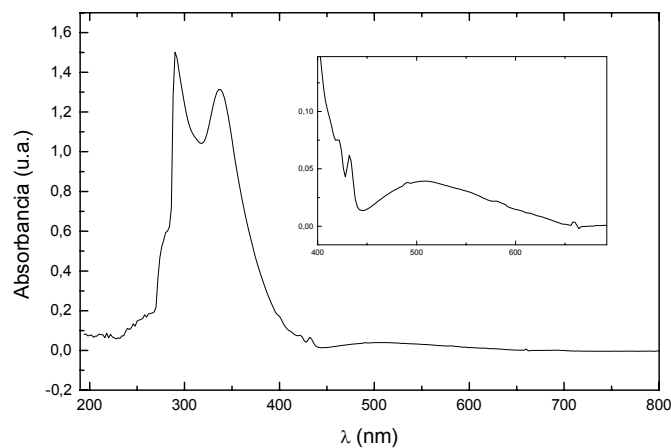


Figura 98. Espectro UV-vis del compuesto **189a**.

1.3.3.4.- Estudio electroquímico. Reacción retro-Bingel.

A continuación, expondremos el comportamiento observado en las especies ya descritas **81a** y **82a** en condiciones de CPE, así como el de los nuevos productos **189a** y **189b** similares a un aducto Bingel, ya que contienen dos grupos carbonilo en α al puente metano. Por otra parte, el metanofullereno **187**, estructural y electroquímicamente muy diferente a los otros derivados ciclopropánicos, se empleará como referencia (Figura 99).

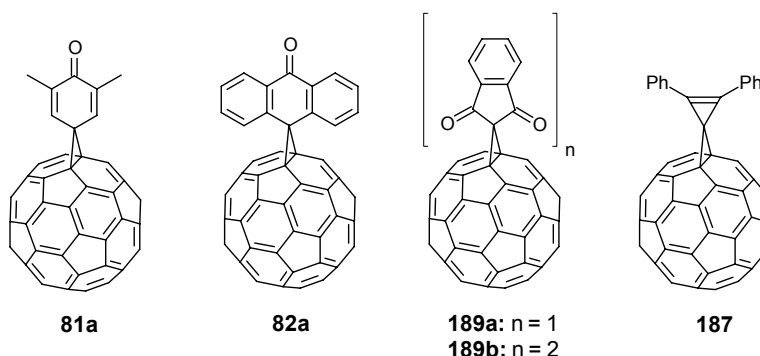


Figura 99. Nuevos espirometanofullerenos investigados en procesos de reducción electroquímica a potencial controlado.

Este estudio electroquímico ha sido realizado en el Departamento de Química y Centro de Ciencia Supramolecular de la Universidad de Miami en el grupo del Prof. Echegoyen, contando con la colaboración del Dr. Beulen.

El estudio electroquímico de los fullerenos **81a**, **82a**, **187** y **189a** ha sido realizado empleando voltamperometría cíclica (VC) y voltamperometría Osteryoung de onda cuadrada (OSWV) en CH_2Cl_2 . Los voltamperogramas cíclicos se recogen en la Figura 100 y sus potenciales redox se pueden ver en la Tabla 20.

Tabla 20. Potenciales redox de los metanofullerenos **81a**, **82a**, **187** y **189a** vs ferroceno en CH_2Cl_2 (en mV).

Compuesto	E^1_{red}	E^2_{red}	E^3_{red}	E^4_{red}
81a	-859	-1119 ^a	-1522	-1926
82a	-1038	-1383 ^a	-1492	-1893
187	-971 ^b	-1598	-2015	—
189a	-1035	-1426	-1929	—

^a Electroquímicamente irreversible; ^b proceso de dos electrones.

Los metanofullerenos **81a** y **82a** exhiben, aparte de algunos procesos electroquímicamente reversibles, una onda electroquímicamente irreversible entre el primer y tercer potencial de reducción. El metanofullereno **189a** muestra una reducción que corresponde a dos electrones, seguida de dos procesos de reducción que implican un electrón cada uno. Por el contrario, el metanofullereno de referencia **187**, que no tiene ningún aducto electroaceptor, presenta tres ondas de reducción reversibles.

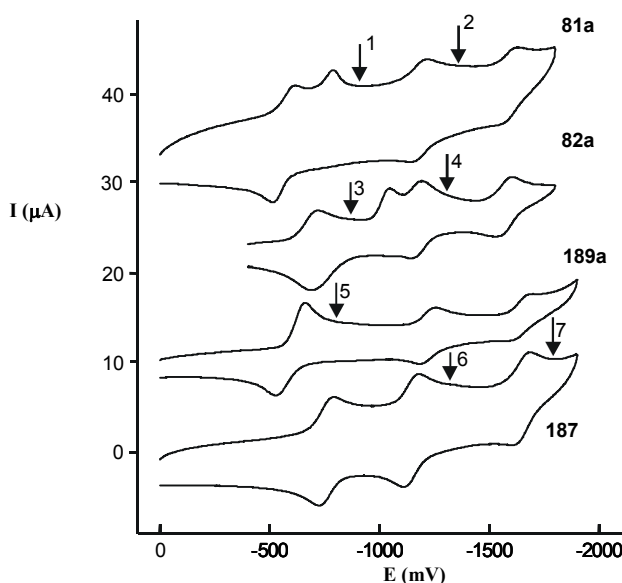


Figura 100. Voltamperogramas cíclicos de los metanofullerenos **81a**, **82a**, **187** y **189a** en CH_2Cl_2 .

Todos los metanofullerenos se estudiaron mediante electrólisis a potencial controlado (CPE) y los productos se analizaron a continuación. En un experimento de CPE, la cantidad de muestra empleada oscila entre 2 y 5 mg.

La CPE del metanofullereno **81a** se lleva a cabo a un potencial desplazado catódicamente 100-150 mV con respecto a la segunda onda de reducción, de naturaleza irreversible (véase Figura 100, flecha 1). Esta electrólisis consume alrededor de 3,9 electrones y provoca cambios claros tanto en VC como en OSWV. Lo que indica que estamos ante algún tipo de proceso químico. La reoxidación a 0 V y la purificación del crudo de reacción electroquímica por columna cromatográfica (utilizando tolueno como eluyente) proporciona un 60 % de derivados de C_{60} .

El análisis de esta mezcla por HPLC, espectroscopía UV-vis y espectrometría de masas (MALDI-TOF) muestra cómo el organofullereno de partida (**81a**) ha evolucionado hacia la formación de productos, entre los que no se aísla nada de

C₆₀. Todos estos productos presentan polaridades más semejantes al propio [60]fullereno que al derivado **81a**. La espectroscopía UV-vis muestra una banda ancha a 450 nm y el pico principal en los espectros de masas MALDI-TOF aparece a m/z 890. Este pico, de acuerdo con la inestabilidad de los metanofullerenos en CH₂Cl₂ descrita recientemente por Echegoyen y Beulen,¹⁷⁶ se ha identificado como **81a** + CH₂Cl. Las medidas demuestran, por tanto, que la electrólisis del metanofullereno **81a** da lugar a una reacción química, que no es simplemente la eliminación del resto orgánico, ya que se forman derivados de fullereno. Por otra parte, cuando se lleva a cabo un segundo experimento de electrólisis, pero ahora después del tercer potencial de reducción en **81a** (Figura 100, flecha 2), se consumen 4,3 electrones en un resultado muy similar al anterior (65 % de rendimiento y pico máximo en MALDI-TOF a m/z = 890). No obstante, se están realizando análisis adicionales con objeto de aclarar las dudas mecanísticas que plantea este curioso proceso inducido electroquímicamente.

La CPE del metanofullereno **82a** también se ha considerado con detenimiento. En primer lugar, ésta se ha llevado a cabo después de la primera onda de reducción (así el metanofullereno está totalmente disuelto) (Figura 100, flecha 3) y consume 1,0 electrones. No se observan cambios en la VC ni en la OSWV. Por ello, se lleva a cabo otra electrólisis, esta vez, después de la tercera onda de reducción (Figura 100, flecha 4) y consumiendo 3,7 electrones. En este momento, el voltamperograma cíclico ha cambiado drásticamente, mostrando tres ondas de reducción reversibles.

Tras la reoxidación, se purifica la mezcla de reacción por cromatografía en columna, utilizando tolueno como eluyente, y el análisis de la mezcla de reacción por HPLC y espectroscopía UV-vis muestra la formación de C₆₀ con un rendimiento del 65 %. La rápida formación de C₆₀ durante el proceso electrolítico demuestra que el metanofullereno **82a** experimenta una reacción de tipo retro-Bingel, que da lugar a la eliminación del aducto de antraquinona en un proceso que transcurre con gran limpieza.

Para el organofullereno **189a** el experimento de CPE se realiza después de la primera reducción (Figura 100, flecha 5); esta primera reducción comprende dos electrones, y en la CPE se consumen 2,3 electrones. Tanto la VC como la OSWV muestran la presencia de un proceso químico paralelo a la reducción electroquímica. La reoxidación, purificación y análisis, muestran la formación de C₆₀ con un 58 % de rendimiento, a la vez que se recupera un 22 % del material de partida.

Se confirma por tanto, cómo las estructuras **82a** y **189a** se transforman eficientemente en C₆₀ mediante electrólisis en un proceso similar a la reacción retro-Bingel.

Por último, la CPE del metanofullereno **187**, que no posee restos de tipo quinónico, se realiza después de la segunda reducción (Figura 100, flecha 6)

consumiendo 2,0 electrones y es completamente reversible en su comportamiento, tanto en VC como en OSWV. Otro experimento de electrólisis, tras la tercera onda de reducción (Figura 100, flecha 7), consume 7,3 electrones y conduce a la formación de productos insolubles que se depositan en la superficie del electrodo de trabajo. Este hecho se debe a la formación de productos poliméricos o quizás a la reacción del compuesto con CH_2Cl_2 .

Continuando con esta línea de experimentos, las estructuras **82a** y **189a** fueron investigadas de nuevo en THF, con objeto de eliminar las reacciones laterales que se pueden producir entre los aniones de fullereno y diclorometano.¹⁷⁶ En la Tabla 21 se encuentran recogidos estos resultados, junto con los obtenidos para la CPE de la mezcla de bisaductos **189b**; los experimentos de CPE se realizaron para diferentes consumos electrónicos en CH_2Cl_2 y THF.

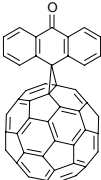
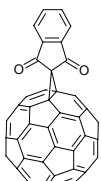
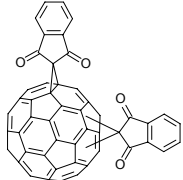
De estos resultados se comprueba cómo en **189b** el resto orgánico 1,3-indandiona se libera para formar el monoadducto **189a** y C_{60} en un proceso de tipo retro-Bingel, en analogía con los resultados obtenidos para **189a**. Si consideramos los datos, aunque la reducción electrolítica a potencial controlado (CPE) sea más exhaustiva, se sigue manteniendo una proporción muy elevada del monoadducto **189a**.

Más sorprendentes resultan aún, las CPEs llevadas a cabo en THF para **82a** y **189a**, con consumos comprendidos entre 1,8 y 3,0 electrones, que generan los bisaductos correspondientes con elevados rendimientos. Se comprueba cómo el resto aromático una vez que se libera de la esfera de C_{60} mediante un proceso retro-Bingel, puede adicionarse de nuevo al C_{60} o a moléculas de monoadducto que queden en el medio, justificando así los rendimientos y proporciones observados para las CPEs de **82a** y **189a,b**.

Los voltamperogramas de los metanofullerenos **82a** y **189a** en THF se encuentran recogidos en la Figura 101. Se observa cómo éstos presentan un proceso electroquímico irreversible, similar al que se observaba en CH_2Cl_2 .

Podemos ver cómo, el aducto **82a** muestra, además de algunos procesos electroquímicamente reversibles, una reducción irreversible entre el primer y el tercer potencial de reducción; mientras que para el derivado **189a** se produce, en primer lugar, una reducción que implica dos electrones, seguida de un proceso de reducción de tan solo un electrón. El comportamiento irreversible en estos metanofullerenos probablemente se justifique por la rotura, en el proceso de reducción, del enlace ciclopropanico que conecta el resto orgánico al C_{60} .¹⁷⁴

Tabla 21. CPE de los metanofullerenos **189a,b** en THF^a y CH₂Cl₂^b.

Compuesto	Consumo CPE	Rendimiento	Proporción C ₆₀ :monoadducto:bisadducto
 82a^a	2,7 e ⁻	91 %	41:39:11
 189a^a	1,8 e ⁻ 3,0 e ⁻	81 % 84 %	40:27:14 35:30:19
 189b	2,0 e ^{-a} 3,0 e ^{-a} 2,5 e ^{-b} 3,4 e ^{-b}	80 % 30 % 70 % 75 %	14:33:33 14:16:— 35:35:— 75:—:—

Si consideramos con detalle el proceso de CPE para **82a**, éste se lleva a cabo a un potencial desplazado catódicamente 100-150 mV con respecto a la tercera onda de reducción de naturaleza reversible (Figura 101, flecha a). El proceso consume 2,7 e⁻ por molécula y los cambios, tanto en VC como en OSWV, indican que se produce algún tipo de proceso químico. La consiguiente reoxidación a 0 V y la purificación de la mezcla de productos mediante columna cromatográfica confirman la formación de un 91 % de productos derivados de fullereno. El análisis mediante HPLC, espectroscopía UV-vis y espectrometría MALDI-TOF, muestra las proporciones relativas C₆₀:monoadducto:bisadducto que se recogen en la Tabla 21. Especialmente interesante resulta la obtención de un 11 % de bisadductos de **82a** (MALDI-TOF: 1104 u.m.a.).

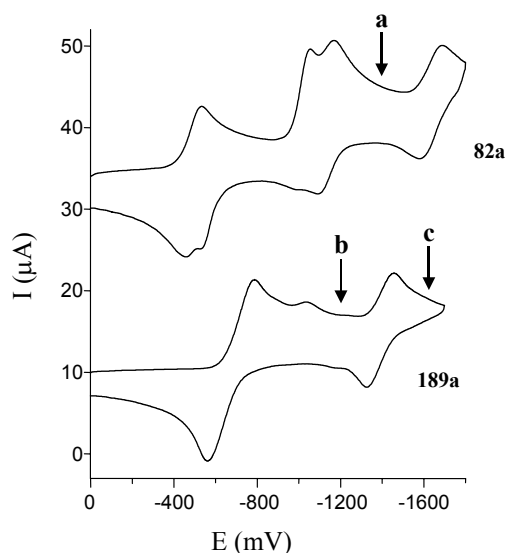


Figura 101. Voltamperometría cíclica para **82a** y **189a** en THF.

Para el metanofullereno **189a**, si consideramos el proceso de CPE con consumos de 1,8 y 3,0 electrones, se obtienen los resultados reflejados en la Tabla 21.

En los procesos de CPE llevados a cabo sobre aductos Bingel convencionales (véase: 1.2.2.3.1.) no se ha observado, hasta el momento, la formación de bisaductos ni en CH_2Cl_2 ni en THF. Por tanto, la obtención de bisaductos a partir de monoadductos en THF es un proceso muy curioso e indicativo de la alta estabilidad y reactividad de la especie generada por liberación del resto quinónico. Por otro lado, todas estas observaciones indican que existen grandes diferencias entre el mecanismo en condiciones electroquímicas de estos restos orgánicos quinónicos y de los tradicionales malonatos de dietilo.

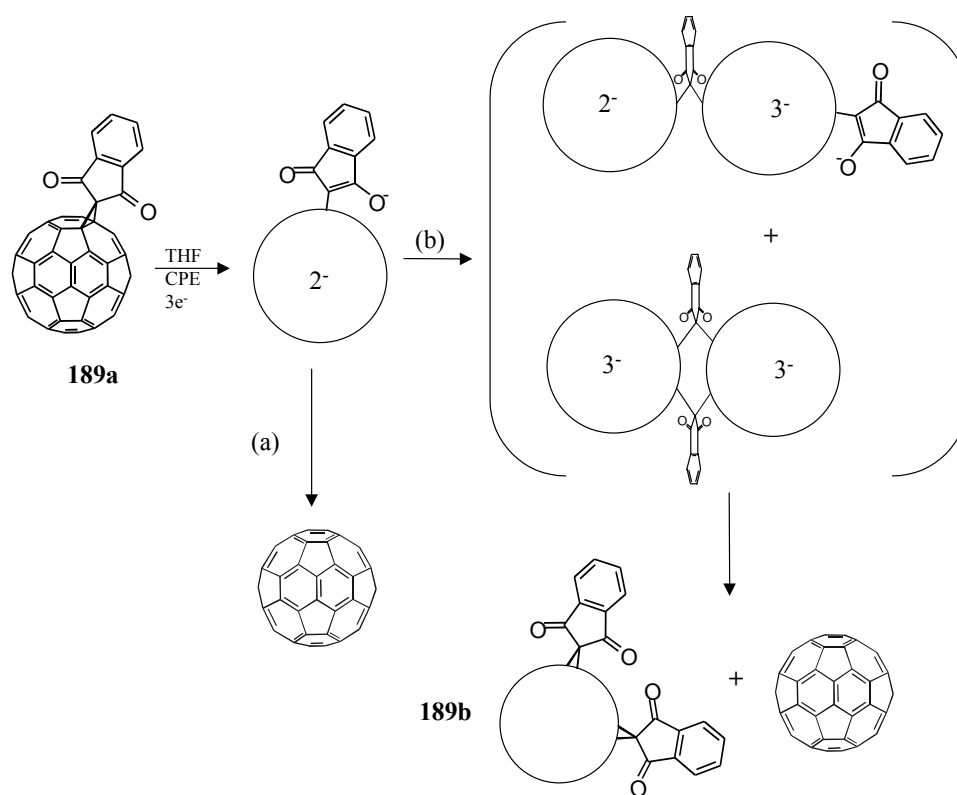
De los experimentos llevados a cabo sobre **82a** y **189a** en THF se deduce que, aparte de la eliminación del resto orgánico, hay otra segunda vía de reacción que conduce a la formación del bisaducto. En este sentido, la distribución de regioisómeros es de gran importancia puesto que puede proporcionar información acerca del mecanismo de esta reacción de acoplamiento intermolecular.

Así, se preparó una cantidad considerable de la mezcla de bisaductos regioisómeros **189b** y éstos fueron separados empleando HPLC preparativa y caracterizados mediante espectroscopía de ^1H -RMN y UV-vis. Las proporciones relativas de los regioisómeros son *trans*-2 14 %, *trans*-3 16 %, *e* 4 %, *cis*-3 5 % y *cis*-2 19 %.

Tras el proceso de CPE en el metanofullereno **189a**, la mezcla de bisaductos también es analizada empleando las mismas técnicas. En este caso, la distribución

de regioisómeros es prácticamente la misma, aún utilizando diferentes potenciales de reducción para la CPE, pero diferente a la obtenida por síntesis química: *trans*-2 3 %, *trans*-3 7 %, *e* 37 %, *cis*-3 49 %, para la CPE en b (Figura 101) y *trans*-2 6 %, *trans*-3 11 %, *e* 43 %, *cis*-3 37 % para la CPE en c (Figura 101).

Especialmente importante es la formación del aducto *cis*-3 como uno de los regioisómeros predominantes, puesto que éste no había sido obtenido en ninguna ocasión con un rendimiento tan elevado, ni mediante síntesis química de bisaductos,^{31e} ni mediante procesos retro-Bingel.^{232,233} Tenemos, por tanto, otra característica exclusiva del mecanismo de reacción en THF que nos permite formular el proceso que se muestra en el Esquema 55 para **189a**.



Esquema 55

Esta propuesta consiste en la apertura heterolítica del anillo ciclopropánico en el proceso de reducción electroquímica, conduciendo a la generación de carga tanto en el resto orgánico como en el esqueleto de C₆₀. A partir de aquí, son posibles dos caminos de reacción: (a) el resto orgánico se puede liberar, dando lugar a la formación de C₆₀ o (b) el resto orgánico aniónico puede adicionarse a otra molécula de **189a** conduciendo a la formación del correspondiente bisaducto. De esta

manera, una posible explicación para la formación de los isómeros *cis-3* y *e* es la existencia de un intermedio como el propuesto, en el que los dos restos orgánicos interaccionan. Cálculos de mecánica molecular indican que este intermedio está más favorecido para isómeros *trans*, mientras que los bisaductos *cis-1* y *cis-2* tienen energías de formación más elevadas que *cis-3* y *e*. Estos compuestos constituyen, por tanto, el primer ejemplo de una transferencia de restos orgánicos inducida electroquímicamente entre dos fullerenos.

Probablemente, partiendo de un bisaducto concreto en la mezcla de **189b**, se lleguen a observar reordenamientos análogos a los de aductos tipo Bingel,²³¹ que conduzcan a distribuciones regioisoméricas diferentes a las que proporciona la síntesis química.

De los resultados obtenidos hasta ahora, se deduce que los metanofullerenos de estructura quinónica (**81a**, **82a** y **189a,b**) dan lugar a una reacción química tras la reducción y que, en el caso concreto de las estructuras **82a** y **189a,b**, esta reacción conduce a la formación de C₆₀ en un proceso tipo “retro-Bingel”.

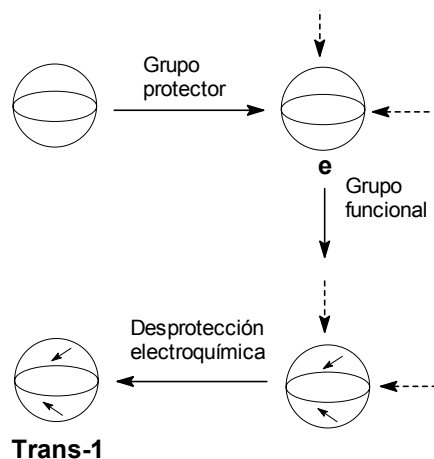


Figura 102. Aplicación de grupos protectores en la síntesis de fullerenos.

De esta manera, el catálogo de derivados de C₆₀ que se pueden desproteger selectivamente en condiciones de reducción electroquímica, se amplía más allá de aductos Bingel. Afortunadamente, no hay muchos metanofullerenos que sean lábiles electroquímicamente²³⁹ y esto posibilita la aplicación de aductos Bingel, o en su defecto, de derivados quinónicos como **82a** y **189a,b** como grupos protectores-desprotectores en la síntesis de derivados de fullereno, regulando el control en la formación de regioisómeros que no son accesibles por síntesis directa (Figura 102).

En este sentido, la línea de trabajo sigue abierta con la esperanza de llegar a aislar estas especies intermedias generadas mediante CPE. En estos momentos, se

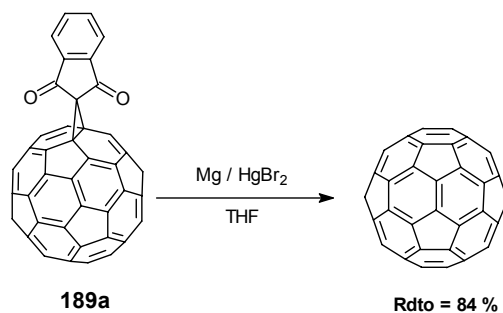
están realizando nuevos experimentos con cantidades superiores que permitan determinar el mecanismo de esta curiosa reacción.

1.3.3.5.- Reacción retro-Bingel vía química.

El potencial de los procesos electroquímicos en la formación y rotura de metanofullerenos necesita ser ahora explotado sintéticamente para el diseño de derivados inaccesibles por vías no electroquímicas.

Recientemente se ha descrito la reacción retro-Bingel por vía química.²⁴⁰ Éste es un método más sencillo de cara a su aplicación a la química de fullerenos de estas quinonas como grupos protectores.

Así, hemos ensayado la reactividad de la quinona **189a** según las condiciones recientemente descritas por Diederich y Echegoyen²⁴⁰ (Esquema 56).



Esquema 56

En este proceso, el rendimiento de C₆₀ recuperado es de un 84 %. Además, se recuperan trazas del producto de partida y también de un material no identificado con una polaridad intermedia entre C₆₀ y el monoadducto de partida.

Se comprueba, por tanto, la eliminación de restos quinónicos de tipo metanofullereno tanto química como electroquímicamente. Es posible que la combinación de ambos métodos nos conduzca hacia el mecanismo de tan novedoso proceso. Por otra parte, su uso como grupo protector en la química de fullerenos, así como el alcance y limitación de esta reacción, representa un reto a desarrollar en un futuro inmediato.

1.4. Parte Experimental

1.4.1.-TÉCNICAS GENERALES UTILIZADAS.

- *Cromatografía en capa fina.* La evolución de las reacciones se ha seguido mediante cromatografía en capa fina utilizando cromatofolios Merck (DC-Alufolien, kieselgel 60 F₂₅₄) de 0,2 mm de espesor. Para el revelado se ha utilizado, según los casos, luz ultravioleta de 254 ó de 366 nm.

- *Purificación de mezclas de reacción.* La purificación de las mezclas de reacción se ha llevado a cabo por cromatografía de columna sobre gel de sílice (Merck, kieselgel 60, 230-240 mesh o Scharlau 60, 230-240 mesh) utilizando la técnica de media presión.²⁷⁸

- *Puntos de fusión.* Los puntos de fusión se han determinado en capilar en un aparato Thermolab y no están corregidos.

- *Reacciones en atmósfera inerte.* En las reacciones en las que es necesaria atmósfera inerte se ha utilizado argón como tal.

- *Disolventes.* Los disolventes utilizados se han purificado y secado siguiendo los métodos habituales en cada caso.²⁷⁹

- *Reactivos.* Los reactivos utilizados, tanto orgánicos como inorgánicos, se han obtenido de diferentes casas comerciales.

- *Espectroscopía infrarroja.* Los espectros infrarrojos se han registrado en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 781, en pastilla de KBr. Los espectros de IRTF se han realizado en un espectrofotómetro Nicolet Magna-IR Spectrometer 5550 o en un espectrofotómetro Shimadzu-8300.

- *Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.* Los espectros de RMN de ¹H y ¹³C se han realizado en equipos Varian XL-300, Bruker AC-200, Bruker Avance-300 o Bruker AMX-500. Como referencia interna se ha utilizado tetrametilsilano. Los valores de los desplazamientos químicos (δ) se dan en partes por millón (ppm).

- *Espectrometría de masas.* Los espectros de masas han sido realizados en la Universidad de Zaragoza, por los Dres. J. Garín y J. Orduna, utilizando un espectrómetro VG Autospec EBE o en el servicio de espectroscopía de masas de la Universidad Complutense utilizando un equipo HP 5989A. En el primer caso, las condiciones de impacto electrónico (EI⁺) fueron: una energía de 70 eV, una corriente

278. W. C. Still, M. Kahn, *J. Org. Chem.*, **1978**, 48, 2923.

279. D. D. Perrin, I. F. Amarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press: Oxford, **1980**.

de 200 μ A y una temperatura de fuente de 150 °C. Las medidas de masas exactas se han obtenido con una resolución de 10.000 a 10% del valle, usando perfluorqueroseno (PFK) como referencia. Las condiciones para FAB⁺ han sido mediante bombardeo con un cañón de iones Cs⁺ a 30 kV, y como matrices se han utilizado alcohol 3-nitrobencílico (3-NBA) y 2-nitrofeniloctiléter (2-NPOE). En el segundo caso las condiciones de impacto electrónico han sido una energía de 70 eV y una temperatura de 200 °C. Los espectros de masas MALDI-TOF se llevaron a cabo en el Servicio Interdepartamental de Investigación (SIdI) de la Universidad Autónoma de Madrid, con un espectrómetro Brucker Reflex III que emplea un láser de nitrógeno que opera a 337 nm. Como matriz para realizar los espectros se ha utilizado ditranol.

- *Microanálisis*. Los análisis elementales se han realizado en el Servicio de Microanálisis de la Universidad Complutense.

- *Voltamperometría cíclica*. Las medidas voltamperométricas se han realizado en un potenciostatogalvanostato Versastat PAR EG&G equipado con un software de análisis electroquímico Mod. 250. Las medidas se efectuaron en una célula de doble pared Metrohm EA 876-20.

Para los metanofullerenos **187** y **189a,b** el estudio electroquímico ha sido realizado en un equipo BAS 100W Electrochemical Analyzer (Bioanalytical systems), en el Departamento de Química y Centro de Ciencia Supramolecular de la Universidad de Miami, por el grupo del Prof. L. Echegoyen. Las medidas han sido realizadas mediante la técnica de electrólisis a potencial controlado (CPE), empleando para ello una célula diseñada para llevar a cabo voltamperometría cíclica (CV) y voltamperometría Osteryoung de onda cuadrada (OSWV).²⁸⁰

El electrodo de trabajo ha sido, en todos los casos, un electrodo de carbono vitrificado (GCE) (Metrohm 6.0804.010); como contraelectrodo se ha empleado uno de punta de platino y como electrodo de referencia uno de calomelanos saturado (SCE), separado de la disolución de medida mediante un puente salino de Bu₄N⁺ClO₄⁻ (0,1 M) en el disolvente utilizado para la medida (CH₂Cl₂ o Tolueno/acetonitrilo 4/1). Antes de la adquisición de cada voltamperograma se hizo pasar una corriente de argón durante 20 min. Tras cada medida la superficie del electrodo de trabajo se pulió con alúmina de 0,3 μ durante un minuto.

- *Método computacional*. El cálculo de la geometría de las tríadas **157a-c** se ha realizado mediante mecánica molecular (MM⁺).

El cálculo de la geometría molecular de los restantes organofullerenos de la presente Memoria y la determinación de los orbitales HOMO y LUMO de los

280. M. Diekers, A. Hirsch, S. Pyo, J. Rivera, L. Echegoyen, *Eur. J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 1111.

distintos derivados, se ha llevado a cabo a un nivel semiempírico PM3 (Parametric Method number 3)²⁸¹ usando el programa *Hyperchem 5.1*, empleando para ello la aproximación RHF. El gradiente utilizado en estos cálculos semiempíricos fue menor de 0,1.

- *Medidas fotofísicas.* El estudio fotofísico de las díadas y tríadas de la presente memoria ha sido realizado en la Universidad de Notre Dame (U.S.A.) por el Prof. D. M. Guldi. Los estudios de fotólisis de destello en la escala del picosegundo fueron llevados a cabo empleando un láser Nd:YAG pulsado (anchura del láser: 18 ps, 2-3 mJ/pulso), modelo YG-501DP de Quantel. Para obtener un blanco, se hizo pasar la radiación fundamental a través de una disolución de D₂O/H₂O. Los estudios de fotólisis de destello en la escala del nanosegundo, se realizaron empleando un láser Nd:YAG (532 nm, anchura de pulso 6 ns, 5-10 mJ/pulso) de Quanta-Ray CDR o un Molelectron UV-400 (337.1 nm, anchura de pulso 8 ns, 1 mJ/pulso), en una geometría de excitación inversa. La respuesta fue digitalizada con un digitalizador programable Tektronix 7912 AD.

Los experimentos de radiólisis de pulso se llevaron a cabo empleando un acelerador electrónico lineal, modelo TB-8/16-1S.

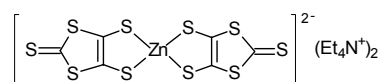
Los espectros de absorción electrónica se registraron en un espectrofotómetro Milton Roy Spectronic Array. Los espectros de emisión se realizaron en un espectrofluorímetro SLM 8100.

281. (a) P. J. J. Stewart, *J. Comput. Chem.*, **1989**, 10, 209; (b) P. J. J. Stewart, *J. Comput. Chem.*, **1989**, 10, 221.

1.4.2.- SÍNTESIS DE FOSFONATOS DE 1,3-DITIOL.

Bis(2-tioxo-1,3-ditiol-4,5-ditiolato)zincato de bistetraetilamonio (137).²⁴⁴

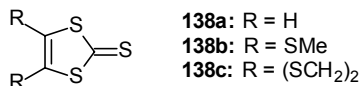
Sobre una disolución a reflujo de Na (0,5 mol) en CS₂ (100 mL) se añade, gota a gota durante treinta minutos, DMF (300 mL). A continuación, la mezcla resultante se mantiene a reflujo durante dos horas. La solución roja resultante se trata con metanol (300 mL), agua (150 mL), de nuevo metanol (250 mL) y una disolución de ZnCl₂ (0,1 mol) en NH₃ (aq.) (250 mL). Posteriormente se añade, gota a gota, una disolución de bromuro de tetraetilamonio (TEAB) en agua (125 mL), dejándose la mezcla de reacción toda la noche, tras lo que aparece un precipitado que se recoge por filtración.



Rdto.: 90%.

P.f.: 200-203 °C (Bibl.: 200-202 °C).²⁴⁴

1.4.2.1.- Síntesis de tionas.



1,3-Ditiol-2-tiona. R = H (138a).

Este producto está disponible comercialmente (Aldrich, ref. 35,891-6).

4,5-Bis(metiltio)-1,3-ditiol-2-tiona. R = SMe (138b).²⁴⁴

Sobre una disolución de zincato **137** (10 mmol) en acetona (50 mL) se adiciona yoduro de metilo (40 mmol) y se mantiene la reacción en reposo hasta que aparece un precipitado. Éste se recoge por filtración y se recrystaliza de acetato de etilo. Se obtiene más producto por concentración de las aguas madres.

Rdto.: 80%.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 2,50 (s, 6H, 2SCH₃).

Análisis calculado para C₅H₆S₅: % C: 26,53; % H: 2,67. Encontrado: % C: 26,50; % H: 2,65.

4,5-Etilenditio-1,3-ditio-2-tiona. $R = (SCH_2)_2$ (138c).²⁴⁴

Sobre una disolución de zincato **137** (10 mmol) en acetonitrilo (50 mL) se adiciona 1,2-dibromoetano (20 mmol) y se mantiene la reacción a reflujo y con agitación durante toda la noche. Transcurrido este tiempo se filtra el precipitado formado y posteriormente se recrystaliza de acetato de etilo. Se obtiene más producto por concentración de las aguas madres.

Rdto.: 84%.

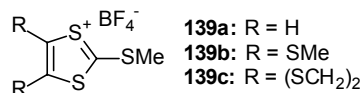
¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ : 3,41 (s, 4H, 2SCH₂).

Análisis calculado para C₅H₄S₅: % C: 26,76; % H: 1,79. Encontrado: % C: 26,72; % H: 1,77.

1.4.2.2.- Obtención de tetrafluorboratos de 2-metiltio-1,3-ditio.

Procedimiento general.-

Una suspensión de la tiona correspondiente (**138a-c**) (4,9 mmol) en sulfato de dimetilo (5 mL) se calienta a 95-100 °C durante treinta minutos, transcurridos los cuales, la mezcla de reacción se enfría a 0 °C y se añade ácido acético glacial (1 mL). Después de agitar durante diez minutos se añade ácido tetrafluorbórico-éter dietílico (4,9 mmol) y se continúa la agitación durante otros diez minutos. Se añade éter dietílico (75 mL), precipitando un sólido que se recoge por filtración y se lava abundantemente con éter dietílico. El producto se purifica por recrystalización en cloruro de metileno.



Tetrafluorborato de 2-metiltio-1,3-ditio. $R = H$ (139a).

Rdto.: 93%.

P.f.: 115-117 °C.

¹H-RMN (300 MHz, DMSO-d₆), δ : 3,17 (s, 3H, SCH₃); 8,73 (s, 2H, 2CH).

Tetrafluorborato de 2,4,5-tris(metiltio)-1,3-ditio. $R = SMe$ (139b).

Rdto.: 94%.

P.f.: 120-123 °C.

^1H -RMN (300 MHz, DMSO- d_6), δ : 2,68 (s, 6H, 2SCH₃); 3,21 (s, 3H, SCH₃).

Tetrafluorborato de 4,5-etilenditio-2-metiltio-1,3-ditiol. $R = (\text{SCH}_2)_2$ (139c).

Rdto.: 92%.

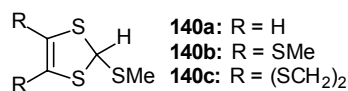
P.f.: 124-126 °C.

^1H -RMN (300 MHz, DMSO- d_6), δ : 3,24 (s, 3H, SCH₃); 3,66 (s, 4H, 2SCH₂).

1.4.2.3.- Obtención de 2-metiltio-1,3-ditioles.

Procedimiento general.-

A una disolución del tetrafluorborato correspondiente (**139a-c**) (4,44 mmol) en etanol absoluto (30 mL) y bajo atmósfera inerte, se añade NaBH₄ (4,5 mmol) en pequeñas porciones, manteniendo la disolución resultante con agitación vigorosa, a 0 °C. La mezcla se agita durante dos horas a temperatura ambiente. El disolvente es eliminado a presión reducida, lavándose el residuo con agua (30 mL) y extrayendo con CH₂Cl₂ (3 x 30 mL). La fase orgánica se seca sobre sulfato magnésico anhidro y la eliminación del disolvente, a presión reducida, conduce a la obtención del 2-metiltio-1,3-ditiol correspondiente en forma de aceite con la suficiente pureza para ser utilizado en el siguiente paso de síntesis.



2-Metiltio-1,3-ditiol. $R = \text{H}$ (140a).

Rdto.: 95%.

^1H -RMN (300 MHz, CDCl₃), δ : 2,20 (s, 3H, SCH₃); 6,07 (s, 2H, 2CH); 6,12 (s, 1H, CH).

2,4,5-Tris(metiltio)-1,3-ditiol. $R = \text{SMe}$ (140b).

Rdto.: 94%.

^1H -RMN (300 MHz, CDCl₃), δ : 2,41 (s, 6H, 2SCH₃); 2,21 (s, 3H, SCH₃); 5,91 (s, 1H, CH).

4,5-Etilenditio-2-metiltio-1,3-ditiol. $R = (\text{SCH}_2)_2$ (140c).

Rdto.: 95%

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 2,18 (s, 3H, SCH_3); 3,12-3,36 (m, 4H, AA'BB', 2SCH_2); 5,84 (s, 1H, CH).

1.4.2.4.- Obtención de tetrafluorboratos de 1,3-ditiol.

Procedimiento general.-

A una disolución del 2-metiltio-1,3-ditiol correspondiente (**140a-c**) (4,1 mmol) en anhídrido acético (10 mL) se le añade gota a gota a 0 °C, y bajo atmósfera inerte, HBF_4 (4,5 mmol), manteniendo la disolución resultante con agitación durante quince minutos. Posteriormente, se adiciona éter dietílico anhidro (100 mL) y la disolución se agita durante treinta minutos. El sólido se recoge por filtración y se lava abundantemente con éter dietílico (3 x 40 mL). El producto se obtiene con la suficiente pureza para ser utilizado en el siguiente paso de síntesis.



Tetrafluorborato de 1,3-ditiol. R = H (141a).

Rdto.: 90%.

^1H -RMN (300 MHz, DMSO-d_6), δ : 6,79 (s, 1H, CH); 6,37 (s, 2H, 2CH).

Tetrafluorborato de 4,5-bis(metiltio)-1,3-ditiol. R = SMe (141b).

Rdto.: 89%.

^1H -RMN (300 MHz, DMSO-d_6), δ : 2,58 (s, 6H, 2SCH_3); 6,75 (s, 1H, CH).

Tetrafluorborato de 4,5-etilenditio-1,3-ditiol. R = $(\text{SCH}_2)_2$ (141c).

Rdto.: 90%.

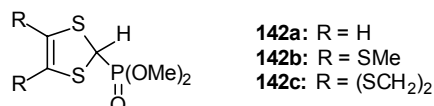
^1H -RMN (300 MHz, DMSO-d_6), δ : 3,53 (s, 4H, 2SCH_2); 6,73 (s, 1H, CH).

1.4.2.5.- Obtención de fosfonatos de dimetoxi-1,3-ditiol.

Procedimiento general.-

A una disolución del tetrafluorborato de 1,3-ditiol (**141a-c**) correspondiente (3,6 mmol) en CH_3CN anhidro (50 mL) se adicionan $\text{P}(\text{OMe})_3$ destilado (3,6 mmol) y NaI (3,6 mmol) sucesivamente, manteniendo la disolución resultante con agitación vigorosa a temperatura ambiente y bajo atmósfera inerte durante 2 h. El disolvente se

elimina a presión reducida. El residuo se lava con agua (25 mL) y se extrae con CH_2Cl_2 (3 x 25 mL), secándose la fase orgánica sobre sulfato magnésico anhidro. La posterior eliminación del disolvente a presión reducida conduce a los productos deseados **142a** y **142b** como un aceite rojizo y **142c** como un sólido blanco, que se purifican por cromatografía de columna en alúmina neutra utilizando acetato de etilo como eluyente.



Fosfonato de dimetoxi-1,3-ditiol. R = H (142a).

Rdto.: 95%.

IR (KBr): 1250 (P=O), 1040 (P-O-C) cm^{-1} .

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 3,75 (d, 6H, 2OCH_3); 4,73 (d, 1H, CH); 5,98 (s, 2H, 2CH).

Análisis calculado para $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3\text{PS}_2$: % C: 28,3; % H: 4,3. Encontrado: % C: 28,0; % H: 4,5.

Fosfonato de dimetoxi-4,5-bis(metiltio)-1,3-ditiol. R = SMe (142b).

Rdto.: 91%.

IR (KBr): 1240 (P=O), 1040 (P-O-C) cm^{-1} .

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 2,42 (s, 6H, 2SCH_3); 3,84 (d, 6H, 2OCH_3); 4,78 (d, 1H, CH).

Análisis calculado para $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3\text{PS}_4$: % C: 27,62; % H: 4,30. Encontrado: % C: 27,59; % H: 4,28.

Fosfonato de dimetoxi-4,5-etilenditio-1,3-ditiol R = $(\text{SCH}_2)_2$ (142c).

Rdto.: 89%.

IR (KBr): 1235 (P=O), 1040 (P-O-C) cm^{-1} .

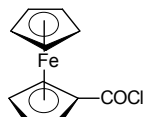
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 3,18-3,39 (m, 4H, AA'BB', 2SCH_2); 3,39 (d, 6H, 2OCH_3); 4,83 (d, 1H, CH).

Análisis calculado para $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3\text{PS}_4$: % C: 27,80; % H: 3,67. Encontrado: % C: 27,92; % H: 3,61.

1.4.3.- SÍNTESIS DE SISTEMAS (DADOR)₂-ACEPTOR MEDIANTE ADICIÓN DE ILUROS DE AZOMETINO.

1.4.3.1.- Síntesis de las subunidades dadoras.

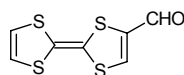
*Cloruro de ferrocencarbonilo (133).*²⁴¹



Sobre una disolución de pentacloruro de fósforo (0,54 mg, 2,6 mmol) en 10 mL de benceno, bajo atmósfera de argón, se añade ácido ferrocencarboxílico (0,5 g, 2,17 mmol) y se mantiene agitando durante 2 horas a temperatura ambiente. El sólido precipitado se separa mediante filtración. El filtrado se concentra, obteniéndose un aceite rojo que se disuelve en 20 mL de pentano. La fase orgánica se lava con una disolución de NaOH 2M y con agua. Se seca sobre sulfato sódico anhidro. Se elimina el disolvente a presión reducida y se obtienen 0,163 g de un aceite rojo que más tarde solidifica.

Rdto.: 30%.

*Formiltetratíafulvaleno (134).*²⁴³



A una suspensión de TTF-Li, generada *in situ* a partir de 5,5 mmol de LDA y 1 g (4,9 mmol) de tetratíafulvaleno en 50 mL de éter dietílico seco a -78 °C, se añaden gota a gota, bajo atmósfera de argón, 1,19 mL (11,9 mmol) de *N*-formilmorfolina. La suspensión así obtenida se mantiene a -78 °C durante 2 h y pasado este tiempo se deja que alcance temperatura ambiente lentamente. Se adicionan, en primer lugar, 42 mL de agua (la suspensión amarilla se torna roja oscura de inmediato), a continuación se añaden 42 mL de HCl concentrado, se separa la fase orgánica y se lava repetidamente con HCl (10%) y posteriormente con agua. La fase orgánica se seca sobre sulfato magnésico y el disolvente se elimina a presión reducida.

El residuo, compuesto fundamentalmente por tetratíafulvaleno y formiltetratíafulvaleno, se cromatografía (Hex/Et₂O 4/1), obteniéndose el producto puro como un sólido rojo oscuro.

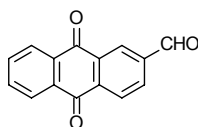
Rdto.: 55%.

P.f.: 110-111 °C (Bibl.: 108-110 °C).²⁴³

1.4.3.1.1.- Sistemas carbonílicos derivados de TTFs π -extendidos.^{111a}

2-Formil-9,10-antraquinona (145).

Sobre una suspensión de 2-hidroximetilantraquinona (2 g, 8 mmol) en cloruro de metileno (100 mL) se adiciona clorocromato de piridinio (PCC) (2,6 g, 12 mmol). La mezcla resultante se mantiene a temperatura ambiente y con agitación vigorosa durante 12 h. Transcurrido este tiempo, se filtra el exceso de agente oxidante. La eliminación del disolvente a presión reducida conduce al producto deseado, el cual se purifica por cromatografía de columna sobre sílica gel, utilizando una mezcla hexano/ CH_2Cl_2 (1/5) como eluyente.



Rdto.: 98 %.

P.f.: 181-183 °C.

IR (KBr): 1700 (CHO), 1675 (CO), 1660 (CO), 1585, 1330, 1300, 1260, 1200, 975, 930, 855, 710 cm^{-1} .

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 10,25 (s, 1H, CHO); 8,81 (d, 1H, $J = 1,5$ Hz, ArH); 8,49 (d, 1H, $J = 7,8$ Hz, ArH); 8,38-8,33 (m, 2H, ArH); 8,31 (dd, 1H, $J_1 = 7,8$ Hz, $J_2 = 1,5$ Hz, ArH); 7,88-7,86 (m, 2H, ArH).

^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3), δ : 190,7 (CHO); 171,7; 169,9; 139,7; 134,5; 134,4; 132,9; 129,4; 128,0; 127,3.

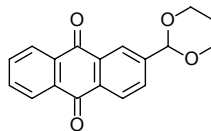
EM (IE) m/z : 236 (M^+ , 100).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 460 (4,07), 390 (4,10), 250 (4,40) nm.

Análisis calculado para $\text{C}_{15}\text{O}_3\text{H}_8$: % C: 76,27; % H: 3,39. Encontrado % C: 75,80; % H: 3,89.

2-(1,3-dioxan-2-il)-9,10-antraquinona (146).

Una disolución de 2-formilantraquinona (145) (1,8 g, 7,5 mmol), propilenglicol (0,85 g, 11,25 mmol) y ácido *p*-toluensulfónico (trazas) en tolueno, se mantiene a reflujo con separación azeotrópica de agua, mediante un Dean-Stark, durante 48 h. Transcurrido este tiempo, el disolvente se elimina a presión reducida, el residuo se lava con agua (100 mL) y se extrae con CH_2Cl_2 (3 x 100 mL). La fase orgánica se seca sobre sulfato magnésico (MgSO_4), se elimina el disolvente a presión reducida y el producto final se purifica por recristalización de acetato de etilo (AcOEt).



Rdto.: 87 %.

P.f.: 230-231 °C.

IR (KBr): 1675 (CO), 1660 (CO), 1600, 1385, 1290, 1160, 975, 850, 720 cm^{-1} .

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 8,43 (s, 1H, ArH); 8,35-8,31 (m, 3H, ArH); 7,95 (d, 1H, $J = 7,8$ Hz, ArH); 7,87-7,86 (m, 2H, ArH); 5,65 (s, 1H, CH); 4,33 (t, 2H, $J = 10,5$ Hz, CH_2); 4,06 (t, 2H, $J = 12,3$ Hz, CH_2); 2,29-2,25 (m, 2H, CH_2).

^{13}C -RMN (50 MHz, CDCl_3), δ : 183,0 (CO); 182,9 (CO); 144,8; 134,2; 133,7; 133,6; 133,5; 131,8; 127,5; 127,4; 127,3; 125,9; 100,3; 67,6; 25,7.

EM (IE) m/z : 299 (M^+ , 100).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 326 (4,48), 280 (4,47), 254 (4,50) nm.

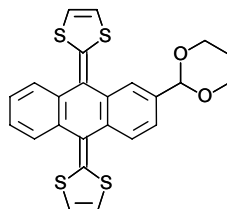
Análisis calculado para: $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$: % C: 73,46; % H: 4,79. Encontrado: % C: 73,17; % H: 4,89.

1.4.3.1.1.1.- Compuestos dadores π -extendidos derivados de TTFs protegidos.

Procedimiento general.-

A una disolución del fosfonato de 1,3-ditiol correspondiente (**142a-c**) (1 mmol) en THF anhidro, se le añade *n*-butillitio (*n*-BuLi) 1,6 M (1,1 mmol), observándose un inmediato cambio de color de la disolución inicial, como consecuencia de la formación del carbanión. La mezcla resultante se mantiene a -78°C y bajo atmósfera inerte durante 30 min., transcurridos los cuales se inyecta una suspensión de la quinona (**146**) en THF anhidro (0,25 mmol). La mezcla resultante se mantiene en las condiciones anteriores durante una hora y, posteriormente, se permite que la disolución alcance temperatura ambiente manteniéndose así durante toda la noche. Posteriormente, se elimina el disolvente a presión reducida y el residuo se lava con agua (75 mL) y se extrae con CH_2Cl_2 (3 x 75mL). La fase orgánica se seca sobre MgSO_4 , obteniéndose por eliminación del disolvente el producto final, el cual se purifica por cromatografía de columna sobre gel de sílice utilizándose como eluyente una mezcla hexano/ CH_2Cl_2 (1/1).

2-(1,3-dioxan-2-il)-9,10-bis(1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (147a).



Rdto.: 90 %.

P.f.: 273-275 °C (desc.).

IR (KBr): 1600, 1520, 1390, 1150, 770, 650 cm⁻¹.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 7,85 (s, 1H, ArH); 7,68-7,65(m, 3H, ArH); 7,39 (d, 1H, *J* = 8,1 Hz, ArH); 7,27-7,25 (m, 2H, ArH); 6,28 (s, 4H, 4CH); 5,54 (s, 1H, CH); 4,29 (t, 2H, *J* = 10,5 Hz, CH₂); 4,00 (t, 2H, *J* = 12,3 Hz, CH₂); 2,27-2,23 (m, 2H, CH₂).

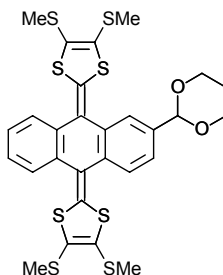
¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃), δ: 136,2; 135,2; 125,7; 124,8; 123,5; 122,6; 122,0; 117,3; 117,1; 116,9; 101,3; 67,3; 25,7.

EM (IE) *m/z*: 466 (M⁺, 100).

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (log ε): 430 (4,17), 366 (3,94), 238 (4,44) nm.

Análisis calculado para C₂₄H₁₈O₂S₄: % C: 61,77; % H: 3,89. Encontrado: % C: 61,42; % H: 4,09.

2-(1,3-dioxan-2-il)-9,10-bis(4,5-dimetiltio-1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (147b).



Rdto.: 92 %.

P.f.: 278-280 °C (desc.).

IR (KBr): 1545, 1450, 1380, 1100, 890, 760 cm⁻¹.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 7,67 (s, 1H, ArH); 7,55 (d, 1H, *J* = 7,8 Hz, ArH); 7,52-7,51 (m, 2H, ArH); 7,45 (d, 1H, *J* = 7,8 Hz, ArH); 7,33-7,30 (m, 2H, ArH); 5,54 (s, 1H, CH); 4,27 (t, 2H, *J* = 10,7 Hz, CH₂); 4,02 (t, 2H, *J* = 12,4 Hz, CH₂); 2,39 (s, 12H, 4SCH₃); 2,22-2,20 (m, 2H, CH₂).

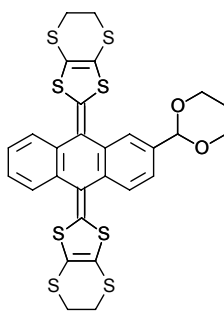
^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3), δ : 125,7; 124,7; 123,5; 122,6; 117,2; 117,1; 116,9; 116,8; 101,2, 67,2; 19,6 (2SCH₃); 18,7 (2SCH₃).

EM (IE) m/z : 650 (M^+ , 100).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 438 (4,57), 368 (4,33), 242 (4,86) nm.

Análisis calculado para $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{S}_8$: % C: 51,66; % H: 4,03. Encontrado: % C: 51,46; % H: 4,00.

2-(1,3-dioxan-2-il)-9,10-bis(4,5-etilenditio-1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (147c).



Rdto.: 89 %.

P.f.: 278-280 °C (desc.).

IR (KBr): 1545, 1460, 1375, 1290, 1235, 1200, 1155, 1065, 1050, 955, 905, 840, 770, 705, 650 cm^{-1} .

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 7,61 (s, 1H, ArH); 7,54-7,51 (m, 1H, ArH); 7,49-7,42 (m, 2H, ArH); 7,42-7,39 (m, 1H, ArH); 7,38-7,27 (m, 2H, ArH); 5,57 (s, 1H, CH); 4,18-4,15 (m, 2H, CH₂); 3,84-3,81 (m, 2H, CH₂); 3,29 (s, 8H, 4SCH₂); 2,19-2,16 (m, 2H, CH₂).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 446 (3,44), 388 (3,15), 242 (3,75) nm.

Análisis calculado para $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_8$: % C: 51,98; % H: 3,40. Encontrado: % C: 51,82; % H: 2,98.

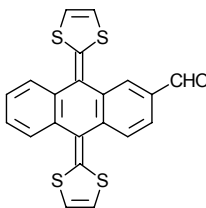
1.4.3.1.1.2.- Compuestos dadores formil sustituidos.

Procedimiento general.-

A una suspensión del sistema dador protegido correspondiente (**147a-c**) (2,5 mmol) en acetona (75 mL), se adiciona lentamente y con agitación vigorosa ácido clorhídrico (HCl) (35 %) (6 mL). El curso de la reacción se sigue mediante cromatografía en capa fina (CCF) y la adición de HCl finaliza una vez agotado el sistema dador inicial. La mezcla de reacción se neutraliza por adición de bicarbonato

sódico (5 %). El disolvente se elimina a presión reducida, el residuo se lava con agua (50 mL) y se extrae con CH_2Cl_2 (3 x 50 mL). La fase orgánica se seca sobre MgSO_4 , se elimina el disolvente a presión reducida y el producto final se purifica por cromatografía de columna sobre gel de sílice utilizando una mezcla hexano/ CH_2Cl_2 (1/2) como eluyente.

2-Formil-9,10-bis(1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (148a).



Rdto.: 98 %.

P.f.: 264-266 °C (desc.).

IR (KBr): 1695 (CHO), 1600, 1550, 1430, 1210, 805, 650 cm^{-1} .

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 10,01 (s, 1H, CHO); 8,21 (s, 1H, ArH); 7,85 (d, 1H, $J = 8,0$ Hz, ArH); 7,79 (d, 1H, $J = 8,0$ Hz, ArH); 7,71-7,69 (m, 2H, ArH); 7,33-7,30 (m, 2H, ArH); 6,35 (m, 4H, 4CH).

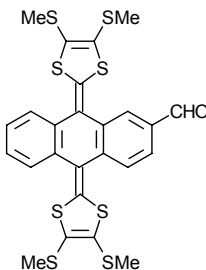
^{13}C -RMN (50 MHz, CDCl_3), δ : 191,4 (CHO); 127,5; 126,3; 126,1; 126,0; 125,3; 124,9; 124,8; 117,3; 117,1; 116,9.

EM (IE) m/z : 408 (M^+ , 100).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 460 (4,06), 390 (4,09), 250 (4,40) nm.

Análisis calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{OS}_4$: % C: 61,74; % H: 2,96. Encontrado: % C: 61,32; % H: 3,47.

2-Formil-9,10-bis(4,5-dimetiltio-1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (148b).



Rdto.: 98 %.

P.f.: 262-264 °C (desc.).

IR (KBr): 1695 (CHO), 1600, 1530, 1420, 1210, 810, 760 cm^{-1} .

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 9,96 (s, 1H, CHO); 7,98 (d, 1H, $J = 1,5$ Hz, ArH); 7,75 (dd, 1H, $J_1 = 8,0$ Hz, $J_2 = 1,8$ Hz, ArH); 7,64 (d, 1H, $J = 8,0$ Hz, ArH); 7,55-7,53 (m, 2H, ArH); 7,29-7,26 (m, 2H, ArH); 2,32 (s, 12H, 4SCH₃).

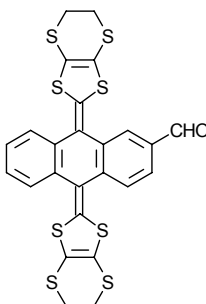
^{13}C -RMN (50 MHz, CDCl_3), δ : 191,4 (CHO); 140,3; 135,4; 134,9; 134,4; 134,2; 134,0; 133,2; 127,9; 126,8; 126,7; 126,6; 126,4; 125,9; 125,6; 125,5; 122,9; 122,4; 19,3 (2SCH₃); 19,2 (2SCH₃).

EM (IE) m/z : 592 (M^+ , 100).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 466 (4,35), 400 (4,32), 250 (4,72) nm.

Análisis calculado para $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{OS}_8$: % C: 50,64; % H: 3,40. Encontrado: % C: 50,94; % H: 3,75.

2-Formil-9,10-bis(4,5-etilenditio-1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (148c).



Rdto.: 97 %.

P.f.: 263-265 °C (desc.).

IR (KBr): 1695 (CHO), 1600, 1505, 1280, 1180, 810, 760 cm^{-1} .

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 10,04 (s, 1H, CHO); 8,00 (d, 1H, $J = 1,5$ Hz, ArH); 7,67 (d, 1H, $J = 7,7$ Hz, ArH); 7,55-7,54 (m, 3H, ArH); 7,38-7,35 (m, 2H, ArH); 3,31 (s, 8H, 4SCH₂).

^{13}C -RMN (50 MHz, CDCl_3), δ : 191,1(CHO); 140,1; 135,3; 134,2; 134,1; 133,8; 133,4; 131,6; 127,8; 126,6; 125,8; 125,5; 125,4; 122,8; 122,6; 111,3; 111,1; 110,9; 110,7; 28,5 (4SCH₂).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 478 (4,10), 418 (4,00), 248 (4,48) nm.

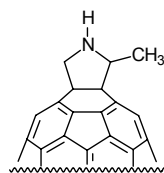
Análisis Calculado para $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{OS}_8$: % C: 51,03; % H: 2,74. Encontrado: % C: 51,41; % H: 2,72.

1.4.3.2.- Síntesis de fulleropirrolidinas.

Procedimiento general.-

A una disolución de C₆₀ (100 mg, 0,14 mmol) en 10 mL de *o*-diclorobenceno (*o*-DCB), se añaden, bajo atmósfera de argón, el aldehído correspondiente (0,28 mmol) y glicina (0,28 mmol). La disolución resultante se mantiene a reflujo hasta que no se observa evolución de la misma por cromatografía en capa fina (2-3 horas). Se deja que la mezcla de reacción alcance temperatura ambiente, se elimina el disolvente a presión reducida, y el residuo sólido obtenido se purifica mediante cromatografía en columna sobre sílica gel, empleando ciclohexano/tolueno para eluir el C₆₀ que ha quedado sin reaccionar, y tolueno para obtener el monoadducto. Una purificación posterior de estas fracciones se lleva a cabo mediante tres lavados sucesivos con hexano, metanol y éter dietílico.

2'-Metilpirrolidino[3',4':1,2][60]fullereno (152).



Rdto.: 10% (66 % basado en el C₆₀ recuperado).

IRTF (KBr): 3287, 2920, 1600, 1450, 1425, 1378, 1188, 1091, 1028, 807, 764, 697, 598, 574, 553, 527 cm⁻¹.

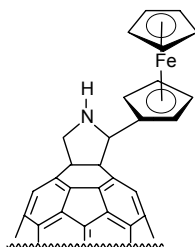
¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 4,96 (d, 1H, *J* = 12,0 Hz, NCH₂); 4,82 (d, 1H, *J* = 6 Hz, NCH); 4,72 (d, 1H, *J* = 12,0 Hz, NCH₂); 2,10 (d, 3H, *J* = 6 Hz, CH₃).

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃/CS₂ 1/1), δ: 155,8; 154,1; 154,0; 152,4; 146,9; 146,3; 146,2 (2C); 146,1 (2C); 146,0; 145,9; 145,8; 145,7; 145,5; 145,3; 145,2; 145,1 (2C); 145,0 (2C); 144,4; 144,3; 144,2; 144,1; 143,1; 142,9; 142,6; 142,5; 142,4; 142,2; 142,1; 142,0; 141,9; 141,8; 141,7; 141,6; 140,2; 140,1; 140,0; 139,8; 136,5; 135,6; 135,3; 78,5 (Csp³-C₆₀), 77,2 (Csp³-C₆₀); 75,5; 69,7; 18,1 (CH₃).

EM (MALDI-TOF) *m/z*: 778 (M⁺, 56).

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (log ε): 660 (3,06), 434 (3,58), 312 (4,47), 276 (4,72) nm.

2'-Ferrocenilpirrolidino[3',4':1,2][60]fullereno (149).



Rdto.: 26% (65 % basado en el C₆₀ recuperado).

IRTF (KBr): 2920, 1513, 1462, 1425, 1300, 1184, 1105, 999, 887, 816, 764, 599, 526 cm⁻¹.

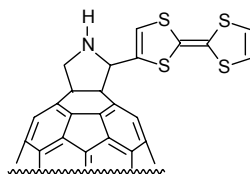
¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃/CS₂ 1/1), δ: 5,60 (s, 1H, NCH); 5,05 (d, 1H, *J* = 10,8 Hz, NCH₂); 4,90 (d, 1H, *J* = 10,8 Hz, NCH₂); 4,60-4,59 (m, 1H, Fc); 4,53-4,50 (m, 1H, Fc); 4,42-4,40 (m, 4H, Fc); 4,26-4,24 (m, 3H, Fc).

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃/CS₂ 2/1), δ: 155,7; 153,7; 153,6; 153,5; 146,9; 146,8; 146,4; 146,3; 146,1; 146,0; 145,9; 145,8; 145,7; 145,6; 145,5; 145,3; 145,2; 145,1; 145,0; 144,9; 144,8; 144,4; 144,3; 144,1; 143,0; 142,5; 142,4; 142,3; 142,2; 142,1; 142,0; 141,9; 141,8; 141,7; 141,4; 140,0; 139,4; 135,8; 135,7; 128,4 (4C); 128,1 (4C); 125,2 (2C); 85,3 (Csp³-C₆₀); 78,2 (Csp³-C₆₀); 77,2; 74,0; 73,9; 69,1; 68,8; 68,4; 66,1; 62,0.

EM (FAB⁺) *m/z*: 947 (M⁺, 15), 720 (C₆₀, 52).

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (log ε): 490 (4,16), 432 (4,18), 318 (4,64), 260 (5,05), 234 (4,93) nm.

2'-Tetratiafulvalenilpirrolidino[3',4':1,2][60]fullereno (150).



Rdto.: 30% (43 % basado en el C₆₀ recuperado).

IRTF (KBr): 2850, 1736, 1494, 1462, 1261, 1081, 966, 795, 753, 640, 526 cm⁻¹.

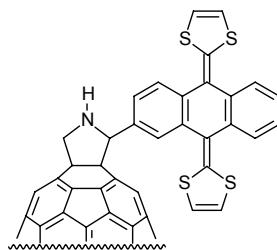
¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃/CS₂ 1/1), δ: 6,73 (s, 1H, CH); 6,31 (s, 2H, 2CH); 5,63 (s, 1H, NCH); 5,01 (d, 1H, *J* = 10,2 Hz, NCH₂); 4,77 (d, 1H, *J* = 10,2 Hz, NCH₂).

^{13}C -RMN (75 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ 2/1), δ : 155,0; 153,5; 152,4; 151,5; 148,0; 147,1; 146,8; 146,1; 146,0; 145,9; 145,8; 145,5; 145,4; 145,3; 145,1; 144,5; 142,5; 142,1; 141,8; 141,5; 134,7; 119,1; 118,9; 117,5; 117,4; 77,2 ($\text{Csp}^3\text{-C}_{60}$); 72,7 ($\text{Csp}^3\text{-C}_{60}$); 71,4; 61,0.

EM (FAB $^+$) m/z : 965 (M^+ , 23), 720 (C_{60} , 58).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 430 (3,72), 316 (4,63), 258 (5,01), 232 (4,86) nm.

2'-{2-[9,10-Bis(1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantracenil]}pirrolidino[3',4':1,2]-[60]fullereno (151a).



Rdto.: 24% (45% basado en el C_{60} recuperado).

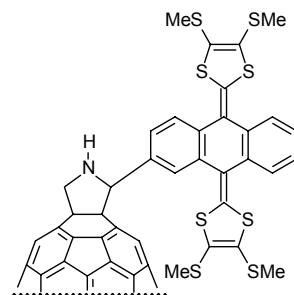
IRTF (KBr): 2845, 1632, 1543, 1511, 1452, 1425, 1268, 1183, 1086, 753, 640, 553, 526 cm^{-1} .

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 8,10 (s, 1H, ArH); 7,72-7,66 (m, 3H, ArH); 7,49-7,46 (m, 1H, ArH); 7,40-7,20 (m, 2H, ArH); 6,29-6,22 (m, 4H, 4CH); 5,87-5,80 (m, 1H, NCH); 5,13-5,09 (m, 1H, NCH_2); 4,91-4,87 (m, 1H, NCH_2).

EM (FAB $^+$) m/z : 1142 (M^+ , 4), 720 (C_{60} , 6).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 436 (4,47), 422 (4,43), 314 (4,72), 260 (5,20), 250 (5,18), 236 (5,16) nm.

2'-{2-[9,10-bis(4,5-dimetiltio-1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantracenil]}pirrolidino[3',4':1,2]-[60]fullereno (151b).



Rdto.: 45% (57% basado en el C₆₀ recuperado).

IRTF (KBr): 2913, 1633, 1529, 1492, 1420, 1094, 964, 752, 648, 553, 526 cm⁻¹.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 8,00-7,96 (m, 1H, ArH); 7,77-7,73 (m, 1H, ArH); 7,57-7,48 (m, 3H, ArH); 7,33-7,28 (m, 2H, ArH); 5,85-5,84 (m, 1H, NCH); 5,17-5,12 (m, 1H, NCH₂); 4,93-4,89 (m, 1H, NCH₂); 2,41-2,40 (m, 4H, SCH₃); 2,38-2,37 (m, 4H, SCH₃); 2,33-2,32 (m, 4H, SCH₃).

EM (FAB⁺) *m/z*: 1325 (M⁺, 14), 720 (C₆₀, 32).

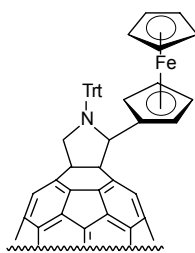
UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (log ε): 450 (4,21), 320 (4,51), 260 (4,98), 238 (4,97) nm.

1.4.3.3.- Síntesis de fulleropirrolidinas protegidas.

Procedimiento general.-

Se somete a reflujo, bajo atmósfera de argón, una disolución de C₆₀ (200 mg, 0,27 mmol), el aldehído correspondiente (0,27 mmol) y *N*-tritolilglicina (441 mg, 1,38 mmol) en 20 mL de *o*-diclorobenceno. La evolución de la reacción se sigue por cromatografía en capa fina, hasta que no se aprecie evolución de la misma (2-4 horas). Se elimina el disolvente a presión reducida y el residuo resultante se purifica mediante columna cromatográfica sobre sílica gel, utilizando como eluyentes ciclohexano/tolueno, para recuperar el C₆₀ que queda sin reaccionar y ciclohexano/cloroformo para obtener el monoadducto correspondiente.

N-Tritil-2'-ferrocenilpirrolidino[3',4':1,2]/[60]fullereno (153).



Rdto.: 36% (77 % basado en el C₆₀ recuperado).

IRTF (KBr): 2920, 1513, 1425, 1260, 1105, 999, 816, 764, 599, 526 cm⁻¹.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃/CS₂ 1/1), δ: 7,30 (s ancho, 15H, ArH); 5,61 (s, 1H, NCH); 5,06 (d, 1H, *J* = 10,8 Hz, NCH₂); 4,90 (d, 1H, *J* = 10,8 Hz, NCH₂); 4,61-4,56 (m, 1H, Fc); 4,54-4,49 (m, 1H, Fc); 4,45-4,35 (m, 4H, Fc); 4,25-4,23 (m, 3H, Fc).

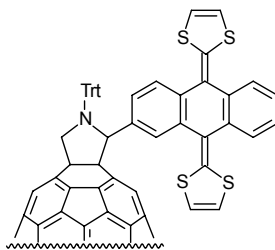
¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃/CS₂ 1/1), δ: 155,9; 153,8; 153,7; 147,1; 147,0; 146,9; 146,5; 146,4; 146,2; 146,1 (2C); 146,0 (2C); 145,9; 145,8 (2C); 145,6; 145,4;

145,3; 145,2 (2C); 145,1 (2C); 145,0; 144,5; 144,4; 144,3; 144,2; 143,0; 142,9; 142,6 (2C); 142,5; 142,4; 142,3; 142,2; 142,1 (2C); 142,0; 141,9 (2C); 141,8; 141,6; 141,5; 140,0; 139,8; 139,5; 135,9; 135,8; 135,7; 135,5; 85,5 (C_{sp^3} -C₆₀); 78,3 (C_{sp^3} -C₆₀); 77,2; 74,1; 69,1; 68,9; 68,4; 66,1; 62,0.

EM (MALDI-TOF) m/z : 947 (M^+ -Trt, 95), 763 (M^+ -Trt-Fc, 47), 720 (C₆₀, 3).

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (log ϵ): 432 (3,64), 318 (4,57), 260 (5,03), 238 (4,87) nm.

***N*-Tritil-2'-{2-[9,10-bis(1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantracenil]}pirrolidino-[3',4':1,2][60]fullereno (154a).**



Rdto.: 63% (86% basado en el C₆₀ recuperado).

IRTF (KBr): 2918, 1570, 1541, 1507, 1423, 874, 799, 697, 574, 526 cm⁻¹.

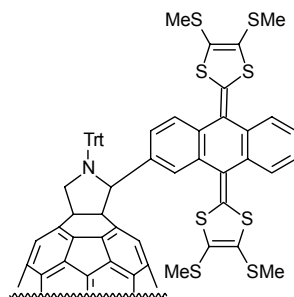
¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ : 8,05 (s, 1H, ArH); 7,69-7,67 (m, 3H, ArH); 7,63-7,61 (m, 3H, ArH); 7,45-7,10 (m, 15H, ArH); 6,26 (s, 1H, CH); 6,23 (s, 1H, CH); 6,18 (s, 1H, CH); 6,16 (s, 1H, CH); 5,83-5,77 (m, 1H, NCH); 5,12-5,06 (m, 1H, NCH₂); 4,87-4,86 (m, 1H, NCH₂).

¹³C-RMN (125 MHz, CDCl₃/CS₂ 1/1), δ : 156,8; 156,4; 156,1; 155,9; 153,7; 153,5; 153,3; 152,5; 152,4; 152,3; 152,2; 146,1; 146,0; 145,9 (3C); 145,8 (2C); 145,7 (3C); 145,5; 145,3; 145,2; 145,1; 145,0 (3C); 144,9; 144,8; 144,5; 144,4; 144,2; 144,1; 144,0; 142,8; 142,4; 142,3; 142,2; 142,1; 141,9 (3C); 141,8; 141,7; 141,6; 141,3; 140,0; 139,8; 139,8; 139,4; 137,4; 137,0; 136,7; 136,1; 135,9; 135,8; 135,6; 135,5; 135,3; 134,9; 134,8; 127,7; 127,6; 127,0; 126,0; 125,9; 125,0; 124,9; 124,8; 124,5; 124,1; 117,2; 117,1; 117,0; 116,8; 77,8 (C_{sp^3} -C₆₀); 72,5 (C_{sp^3} -C₆₀); 62,9; 61,6.

EM (FAB⁺) m/z : 1142 (M^+ -Trt, 33), 720 (C₆₀, 36).

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (log ϵ): 436 (4,19), 314 (4,82), 260 (5,29), 238 (5,25) nm.

***N*-Tritil-2'-{2-[9,10-bis(4,5-dimetiltio-1,3-ditiol-2-iliden)-9,10-dihidroantracenil]}-pirrolidino[3',4':1,2][60]fullereno (154b).**



Rdto.: 55% (93% basado en el C₆₀ recuperado).

IRTF (KBr): 2955, 1596, 1582, 1489, 1308, 1183, 814, 755, 700, 598, 527 cm⁻¹.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 7,97 (s, 1H, ArH); 7,88 (s, 2H, ArH); 7,76-7,73 (m, 2H, ArH); 7,63-7,61 (m, 2H, ArH); 7,54-7,25 (m, 15H, ArH); 5,82-5,80 (m, 1H, NCH); 5,12-5,07 (m, 1H, NCH₂); 4,90-4,86 (m, 1H, NCH₂); 2,37 (s, 3H, SCH₃); 2,36 (s, 3H, SCH₃); 2,35 (s, 3H, SCH₃); 2,30 (s, 3H, SCH₃).

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃/CS₂ 1/2), δ: 155,9; 153,6; 147,0; 146,6; 146,0; 145,9; 145,8; 145,4; 145,3; 145,1; 144,5; 144,1; 142,8; 142,4; 142,2; 142,0; 141,5; 141,4; 140,0; 139,5; 136,1; 135,8; 135,6; 134,3; 133,1; 131,9; 127,7; 127,1; 126,8; 126,3; 125,8; 125,7; 125,4; 125,3; 125,1; 124,2; 123,3; 77,2 (Csp³-C₆₀); 72,4 (Csp³-C₆₀); 62,9; 61,5; 19,7 (2SCH₃); 19,6 (SCH₃); 19,1 (SCH₃).

EM (FAB⁺) *m/z*: 1326 (M⁺-Trt, 48), 720 (C₆₀, 100).

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (log ε): 701 (2,92), 632 (3,04), 439 (4,43), 308 (4,68), 256 (5,15), 227 (5,12) nm.

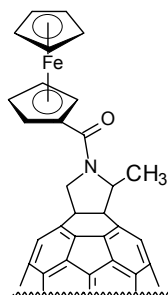
1.4.3.4.- Síntesis de díadas D-A y tríadas (D)₂-A basadas en C₆₀.

1.4.3.4.1.- Síntesis de sistemas D-A y (D)₂-A a partir de fulleropirrolidinas.

Procedimiento general.-

Sobre una suspensión de la correspondiente fulleropirrolidina (**150**, **152**) (0,021 mmol) en CH₂Cl₂ (5 mL), se añade a temperatura ambiente, piridina (0,3 mL) y 4-dimetilaminopiridina (0,003 g), seguida de un exceso (0,063 mmol) de cloruro de ferrocencarbonilo. La reacción se deja evolucionar durante una hora, transcurrida la cual, se elimina el disolvente a presión reducida y el residuo obtenido se purifica por columna cromatográfica sobre sílica gel, empleando CH₂Cl₂ como eluyente. Los productos obtenidos se purificaron posteriormente mediante tres lavados sucesivos con hexano, metanol y éter dietílico.

N-Ferrocencarbonil-2'-metilpirrolidino[3',4':1,2][60]fullereno (156).



Rdto.: 28 %.

IRTF (KBr): 1624, 1454, 1402, 1188, 1090, 823, 763, 722, 692, 682, 671, 652, 632, 621, 602, 591, 572, 552, 528 cm^{-1} .

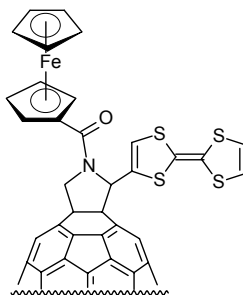
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 6,45 (c, 1H, $J = 7,0$ Hz, NCH); 6,21 (d, 1H, $J = 11,5$ Hz, NCH₂); 5,28 (d, 1H, $J = 11,5$ Hz, NCH₂); 5,00-4,98 (m, 2H, Fc); 4,53 (s, 2H, Fc); 4,37 (s, 5H, Fc); 2,24 (d, 1H, $J = 7,0$ Hz, CH₃).

^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3), δ : 169,6 (NC=O); 155,4; 154,8; 153,1; 152,7; 151,6; 149,8; 148,5; 147,9; 147,4; 147,2; 146,4; 146,3; 146,2; 146,1; 145,7; 145,5; 145,4; 145,0; 144,7; 144,6; 144,4; 143,1; 142,7; 142,4; 142,3; 142,2; 142,1; 142,0; 141,6; 140,2; 140,1; 137,1; 136,6; 135,5; 134,8; 77,7 ($\text{Csp}^3\text{-C}_{60}$); 77,3 ($\text{Csp}^3\text{-C}_{60}$); 73,9; 71,0; 70,5 (2C); 70,4; 70,3; 70,2; 70,1; 63,5; 21,1 (CH₃).

EM (MALDI-TOF) m/z : 989 (M^+ , 53).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 660 (2,90), 490 (3,35), 434 (3,56), 314 (4,55), 276 (4,80) nm.

N-Ferrocencarbonil-2'-(tetratiafulvalenil)pirrolidino[3',4':1,2][60]fullereno (155).



Rdto.: 58 %.

IRTF (KBr): 2330, 1632, 1540, 1449, 1387, 1271, 1185, 1145, 1000, 766, 701, 640, 553, 527 cm^{-1} .

^1H -RMN (300 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ 1/1), δ : 7,21 (s, 1H, NCH); 6,80 (s, 1H, CH); 6,35 (s, 2H, 2CH); 6,23 (d, 1H, $J = 12,0$ Hz, NCH_2); 5,57 (d, 1H, $J = 12,0$ Hz, NCH_2); 5,05-5,03 (m, 2H, Fc); 4,55-4,54 (m, 2H, Fc); 4,40-4,38 (m, 5H, Fc).

^{13}C -RMN (125 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ 1/1), δ : 169,7 (NC=O); 147,4; 147,3; 146,2; 146,1; 146,0; 145,9; 145,8; 145,6; 145,5; 145,4; 145,3; 145,2 (2C); 145,1; 144,6; 144,5; 144,4; 144,3; 144,2; 143,0; 142,9; 142,6; 142,5; 142,2; 142,1; 142,0; 141,9; 141,8 (2C); 141,7; 140,4; 140,3; 140,1; 140,0; 139,8; 136,9; 133,9; 133,8; 133,5; 133,4; 132,6; 132,3; 132,0; 131,9; 131,7 (2C); 131,6 (2C); 129,9; 129,4; 128,6; 128,5; 128,4; 128,3; 128,2; 127,6; 127,1; 125,0; 124,7; 119,1; 119,0; 80,9 ($\text{Csp}^3\text{-C}_{60}$); 75,7 ($\text{Csp}^3\text{-C}_{60}$); 74,2; 71,0; 70,8; 70,4; 67,8; 64,3.

EM (FAB⁺) m/z : 1177 (M^+ , 18), 720 (C_{60} , 30).

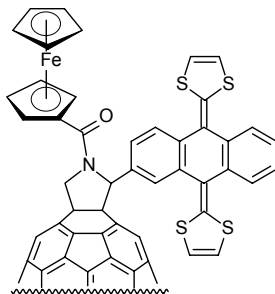
UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 430 (4,04), 314 (4,62), 258 (4,96), 232 (4,85) nm.

1.4.3.4.2.- Síntesis de sistemas (D)₂-A a partir de fulleropirrolidinas protegidas.

Procedimiento general.-

A una suspensión de la fulleropirrolidina protegida correspondiente (0,015 mmol) en 5 mL de cloruro de metileno, a temperatura ambiente, se le añaden 0,05 mL de ácido trifluorometanosulfónico, y se mantiene con agitación durante 1 hora. Se elimina parte del disolvente a presión reducida y se añade hexano, formándose un precipitado que se centrifuga varias veces con éter y se seca a vacío. Sobre una disolución del sólido obtenido en cloruro de metileno se añade, a temperatura ambiente, piridina (0,3 mL) y 4-dimetilaminopiridina (0,003 g), seguida de un exceso (3 eq) de cloruro de ferrocencarbonilo. Se sigue la evolución de la reacción por cromatografía en capa fina hasta que se agota el reactivo inicial (12 horas). Se elimina el disolvente a presión reducida y el residuo resultante se purifica por cromatografía en columna sobre sílica gel, utilizando tolueno como eluyente. Los productos obtenidos se someten a una purificación posterior mediante tres lavados sucesivos con hexano, metanol y éter dietílico.

N-Ferrocencarbonil-2'-{2-[9,10-bis-1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantracenil]}-pirrolidino[3',4':1,2][60]fullereno (157a).



Rdto.: 39 %.

IRTF (KBr): 2922, 1629, 1544, 1508, 1424, 1271, 822, 575, 527 cm^{-1} .

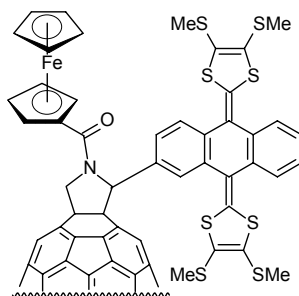
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 8,15 (s, 1H, ArH); 7,85-7,79 (m, 4H, ArH); 7,39-7,37 (m, 2H, ArH); 6,38-6,31 (m, 4H, 4CH); 5,82-5,80 (m, 1H, NCH); 5,04-4,98 (m, 1H, NCH₂); 4,86-4,80 (m, 1H, NCH₂); 4,45-4,21 (m, 2H, Fc); 4,35-4,30 (m, 2H, Fc); 4,27-4,25 (m, 5H, Fc).

^{13}C -RMN (75 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ 1/1), δ : 170,0 (NC=O); 150,3; 147,7; 147,4; 146,2; 146,1; 146,0; 145,4; 145,3; 144,4; 143,1; 142,6; 142,5; 142,1; 142,0; 141,9; 140,3; 137,6; 137,1; 135,2; 126,5; 126,2; 126,1; 125,1; 121,9; 117,8; 117,3; 117,2; 116,8; 77,2 ($\text{Csp}^3\text{-C}_{60}$); 76,0 ($\text{Csp}^3\text{-C}_{60}$); 74,1; 72,6; 72,1; 71,8; 71,6; 70,8; 70,7; 70,2; 67,8; 63,1.

EM (FAB⁺) m/z : 1345 (M^+ , 26), 720 (C_{60} , 100).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 431 (4,39), 365 (4,42), 312 (4,68), 255 (5,14), 244 (5,13), 227 (5,13) nm.

N-Ferrocencarbonil-2'-{2-[9,10-bis-(4,5-dimetiltio-1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantracenil]}-pirrolidino[3',4':1,2][60]fullereno (157b).



Rdto.: 41 %.

IRTF (KBr): 2916, 1629, 1532, 1493, 1106, 824, 753, 575, 527 cm^{-1} .

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 8,00 (s, 1H, ArH); 7,78-7,76 (m, 1H, ArH); 7,70-7,62 (m, 3H, ArH); 7,46-7,33 (m, 2H, ArH); 5,93-5,90 (m, 1H, NCH); 5,04-4,98 (m, 1H, NCH_2); 4,93-4,91 (m, 1H, NCH_2); 4,48-4,47 (m, 3H, Fc); 4,31 (s, 3H, Fc); 4,25 (s, 3H, Fc); 2,43-2,18 (m, 12H, 4SCH₃).

^{13}C -RMN (75 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ 1/1), δ : 169,9 (NC=O); 155,5; 151,7; 147,4; 147,3; 147,2; 146,2; 146,1; 146,0; 145,6; 145,5; 145,4; 145,3; 145,2; 145,1; 144,5; 144,4; 144,3; 144,2; 143,1; 142,9; 142,6; 142,3; 142,2; 142,1; 141,9; 141,8; 141,7; 140,3; 140,0; 138,3; 137,9; 136,5; 136,4; 135,6; 135,3; 134,7; 134,4; 134,3; 134,2; 129,2; 127,7; 126,7; 126,5; 126,4; 126,3; 126,0; 125,5; 125,3; 124,8; 124,0; 123,8; 123,3; 122,1; 77,2 ($\text{Csp}^3\text{-C}_{60}$); 75,7 ($\text{Csp}^3\text{-C}_{60}$); 72,1; 71,8; 71,1; 71,0; 70,9; 70,8; 70,7; 70,0; 69,1; 65,8; 60,5; 19,7 (SCH₃); 19,5 (SCH₃); 19,2 (SCH₃); 19,1 (SCH₃).

EM (FAB⁺) m/z : 1538 (M^+ , 16), 720 (C_{60} , 34).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 699 (2,28), 442 (4,30), 312 (4,57), 255 (5,07), 247 (5,06), 227 (5,04) nm.

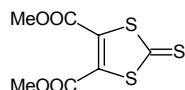
1.4.4.- SÍNTESIS DE DÍADAS D- σ -A MEDIANTE REACCIONES DE CICLOADICIÓN DIELS-ALDER.

1.4.4.1.- SÍNTESIS DE DÍADAS CON TTFs π -EXTENDIDOS MEDIANTE CICLOADICIÓN DIELS-ALDER DE *o*-QDMs HETEROCÍCLICOS.

Yoduro de 4,5-bis(hidroximetil)-2-metiltio-1,3-ditiol (160).²⁶⁰

A) 4,5-Bis(metoxycarbonil)-1,3-ditiol-2-tiona.

Una disolución de etilentritiocarbonato (10 g, 0,074 mmol) y acetilendicarboxilato de metilo (26 g, 0,074 mmol) en 40 mL de tolueno se calienta a reflujo, en atmósfera de argón y protegida de la luz durante 22 horas. Se evapora el tolueno a presión reducida y se deja enfriar, apareciendo un precipitado amarillo que se filtra, se lava con la mínima cantidad de éter dietílico posible y se seca por succión. El producto se recrystaliza de una mezcla hexano/tolueno (7/3).



Rdto.: 82 %.

P.f.: 84-86 °C.

IR (Nujol/NaCl): 1744, 1729 (C=O), 1257 (C-O) cm⁻¹.

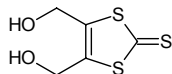
¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ : 3,83 (s, 6H, 2CH₃).

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃), δ : 207,1; 157,8; 138,0; 53,7.

EM (IE) *m/z*: 250 (M⁺, 100).

B) 4,5-Bis(hidroximetil)-1,3-ditiol-2-tiona.

A una disolución de NaBH₄ (1 g, 26,4 mmol) y LiCl (100 mg, 2,3 mmol) en 10 mL de metanol y 5 mL de THF, se le adiciona lentamente y manteniendo la temperatura a -10 °C, una disolución de 4,5-bis(metoxycarbonil)-1,3-ditiol-2-tiona (980 mg, 3,9 mmol) en THF (10 mL). Una vez que el proceso de adición ha concluido, la reacción se agita vigorosamente entre 0 y -10 °C durante tres horas. Posteriormente, se adiciona agua fría (60 mL, 5 °C), y la mezcla resultante se extrae con acetato de etilo frío (3 x 50 mL, -10 °C). Los extractos orgánicos combinados se lavan con una disolución saturada de sal (2 x 50 mL). Se seca la fase orgánica sobre MgSO₄ anhidro y el disolvente se elimina a presión reducida. Finalmente, el producto se purifica mediante cromatografía de columna utilizando hexano/acetato de etilo (2/1) como eluyente.



Rdto.: 70 %.

P.f.: 86-87 °C.

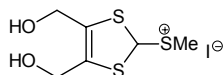
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 4,90 (t, 2H, $J = 6,0$ Hz, 2OH); 4,60 (d, 4H, $J = 6,0$ Hz, 2CH₂).

^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3), δ : 213,8; 143,0; 57,9.

EM (IE) m/z : 195 (M^+ , 100).

C) Yoduro de 4,5-bis(hidroxiometil)-2-metiltio-1,3-ditio (160)

A una disolución del 4,5-bis(hidroxiometil)-1,3-ditio-2-tiona (5,4 g, 27,7 mmol) en 30 mL de THF anhidro se le añade cuidadosamente un exceso de yoduro de metilo (20 mL). La mezcla de reacción se agita a reflujo y bajo atmósfera de argón durante 6 horas. Transcurrido este tiempo, se deja que la reacción alcance lentamente la temperatura ambiente. El precipitado formado se recoge mediante filtración y se lava con éter dietílico, dada su elevada pureza no necesita ser recrystalizado para reacciones posteriores.



Rdto.: 98 %.

P.f.: 114-116 °C (desc.).

^1H -RMN (300 MHz, D_2O), δ : 4,70 (s, 4H, 2CH₂); 4,50 (s, 2H, 2OH); 3,00 (s, 3H, SCH₃).

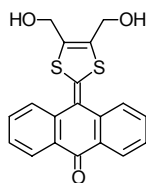
^{13}C -RMN (75 MHz, D_2O), δ : 204,8; 152,2; 58,6; 24,4.

EM (FAB⁺) m/z : 209 (M^+ , 100).

9-[4,5-Bis(hidroxiometil)-1,3-ditio-2-iliden]-9,10-dihidroantracen-10-ona (161).

Se prepara una disolución de antrona **159** (190 mg, 0,98 mmol) en una mezcla piridina/ácido acético (44 mL, 3/1 v/v), a la cual se adiciona yoduro de 4,5-bis(hidroxiometil)-2-metiltio-1,3-ditio (**160**) (340 mg, 1,01 mmol), produciéndose inmediatamente un cambio en la coloración de la disolución de amarillo a rojo oscuro. Se calienta a 60-70 °C durante 16 horas. A continuación, se elimina el disolvente a presión reducida y el residuo resultante se extrae con acetato de etilo

(2 x 100 mL). La fase orgánica se lava con agua (2 x 100 mL) y bicarbonato sódico 1M (2 x 50 mL). Se seca sobre MgSO_4 anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El residuo resultante se purifica mediante cromatografía en columna utilizando una mezcla hexano/acetato de etilo (1/1) para eluir la antrona que queda sin reaccionar y, posteriormente, acetato de etilo para obtener el producto. Finalmente, el compuesto obtenido se recrystaliza de etanol.



Rdto.: 54 %.

P.f.: 261-263 °C (desc.).

IRTF (KBr): 3217 (OH), 2852, 1618 (CO), 1587, 1488, 1460, 1437, 1398, 1302, 1244, 1180, 1057, 1034, 1018, 1001, 905, 688 cm^{-1} .

^1H -RMN (200 MHz, DMSO), δ : 8,13 (d, 2H, $J = 7,8$ Hz, ArH); 7,94 (d, 2H, $J = 7,8$ Hz, ArH); 7,78 (t, 2H, $J = 7,8$ Hz, ArH); 7,50 (t, 2H, $J = 7,8$ Hz, ArH); 5,59 (t, 2H, $J = 5,9$ Hz, 2OH), 4,35 (d, 4H, $J = 5,9$ Hz, 2CH₂).

^{13}C -RMN (50 MHz, DMSO), δ : 182,0 (CO); 156,4; 142,5 (2C); 138,3 (2C); 132,2 (2C); 130,5 (2C); 129,4 (2C); 126,4 (2C); 126,3 (2C); 115,5; 56,7 (2CH₂).

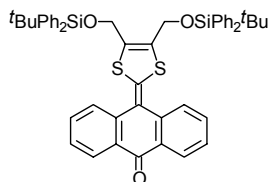
EM (IE) m/z : 354 (M^+ , 100).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 472 (3,21), 366 (2,90), 274 (3,22), 254 (3,58) nm.

Análisis calculado para $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}_2$: % C: 64,40; % H: 3,99; % S: 18,10. Encontrado: % C: 64,30; % H: 4,33; % S: 18,90.

9-[4,5-Bis(tercbutildifenilsililoximetil)-1,3-ditiol-2-iliden]-9,10-dihidroantracen-10-ona (162).

A una disolución de la antracenona **161** (300 mg, 0,85 mmol) en 10 mL de DMF anhidra, se añade, bajo atmósfera de argón, cloruro de tercbutildifenilsilano (0,65 mL, 2,61 mmol) seguido de imidazol (1,23 g, 18,1 mmol). La mezcla de reacción se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 16 horas. Transcurrido este tiempo, se añaden 75 mL de agua y se extrae con acetato de etilo (5 x 75 mL). La fase orgánica se seca sobre MgSO_4 anhidro. Se elimina el disolvente a presión reducida y el crudo se purifica mediante cromatografía en columna sobre sílica gel empleando hexano/cloruro de metileno (1/1) como eluyente.



Rdto.: 81 %.

P.f.: 118-120 °C (desc.).

IRTF (KBr): 2928, 2855, 1961, 1896, 1828, 1643 (CO), 1589, 1567, 1486, 1361, 1262, 1113, 940, 821, 771, 609 cm^{-1} .

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 8,32 (d, 2H, $J = 7,8$ Hz, ArH); 7,94 (d, 2H, $J = 8,0$ Hz, ArH); 7,66 (t, 2H, $J = 7,8$ Hz, ArH); 7,60-7,57 (m, 8H, ArH), 7,47-7,26 (m, 14H, ArH), 4,20 (s, 4H, 2CH₂), 1,02 (s, 18H, 6CH₃).

^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3), δ : 183,6 (CO); 151,8; 147,0; 143,8; 139,2; 135,5; 132,4; 131,5; 130,5; 129,9; 129,2; 127,8; 127,0; 126,3; 126,1; 116,7; 59,0 (2CH₂); 26,7 (6CH₃); 19,2 (2C).

EM (FAB⁺) m/z : 832 (M^+ , 100).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 490 (3,76), 370 (3,52), 270 (3,88), 254 (4,09) nm.

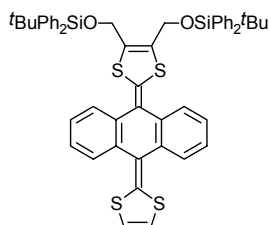
Análisis calculado para $\text{C}_{51}\text{H}_{50}\text{O}_3\text{S}_2\text{Si}_2$: % C: 73,70; % H: 6,10; % S: 7,70.
Encontrado: % C: 73,60; % H: 6,30; % S: 7,70.

1.4.4.1.1.- Síntesis de sistemas dadores derivados de bis(*terc*butildifenilsilano).

Procedimiento general.-

A una disolución a -78 °C del fosfonato de 1,3-ditiol correspondiente (**142a-c**) (1 mmol) en THF anhidro se le añade, gota a gota, diisopropilamido de litio (LDA) (1,1 mmol), observándose un inmediato cambio de color en la disolución como consecuencia de la formación del carbanión. La mezcla resultante se mantiene a -78 °C y bajo atmósfera de argón durante una hora, una vez transcurrido este tiempo, se inyecta una suspensión de la cetona correspondiente (**162**) en THF anhidro (150 mg, 0,18 mmol). La mezcla resultante se mantiene en las condiciones anteriores durante una hora, permitiéndose después un aumento gradual de la temperatura. La reacción se deja evolucionar a temperatura ambiente durante toda la noche. Posteriormente, se elimina el disolvente a presión reducida y el residuo se lava con agua (50 mL) y se extrae con cloruro de metileno (3 x 50 mL). La fase orgánica se seca sobre MgSO_4 anhidro. El producto resultante se purifica por cromatografía de columna sobre gel de sílice, empleando una mezcla hexano/cloruro de metileno (2/1) como eluyente.

9-[4,5-Bis(tercbutildifenilsililoximetil)-1,3-ditiol-2-iliden]-10-(1,3-ditiol-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (163a).



Rdto.: 68 %.

P.f.: 112-114 °C (desc.).

IRTF (KBr): 2928, 2854, 2710, 1545, 1518, 1458, 1445, 1427, 1362, 1261, 1188, 1113, 1078, 1055, 999, 939, 823, 800, 781, 756, 739, 700, 675, 644, 606 cm⁻¹.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 7,66-7,64 (m, 4H, ArH); 7,55-7,51 (m, 8H, ArH); 7,34-7,21 (m, 16H, ArH); 6,25 (s, 2H, 2CH); 4,10 (d, 2H, AB, *J*_{AB} = 13,0 Hz, CH₂); 4,07 (d, 2H, AB, *J*_{AB} = 13,0 Hz, CH₂); 0,96 (s, 18H, 6CH₃).

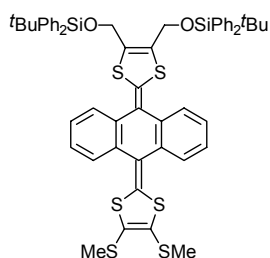
¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃), δ: 135,6; 135,4; 135,2; 135,0; 132,7; 129,8; 128,4; 127,7; 125,9; 125,6; 125,3; 124,9; 122,7; 117,1; 59,2 (2CH₂); 26,7 (6CH₃); 19,2 (2C).

EM (FAB⁺) *m/z*: 917 (M⁺, 100).

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (log ε): 436 (4,34), 368 (4,11), 270 (4,11), 244 (4,46) nm.

Análisis calculado para C₅₄H₅₂O₂S₄Si₂: % C: 70,70; % H: 5,70; % S: 14,00.
Encontrado: % C: 70,50; % H: 5,70; % S: 13,90.

9-[4,5-Bis(tercbutildifenilsililoximetil)-1,3-ditiol-2-iliden]-10-(4,5-dimetiltio-1,3-ditiol-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (163b).



Rdto.: 73 %.

P.f.: 160-162 °C (desc.).

220

IRTF (KBr): 2930, 2856, 1527, 1446, 1427, 1113, 1080, 1059, 823, 781, 756, 737, 700, 677, 644, 606 cm^{-1} .

^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3), δ : 7,66-7,61 (m, 2H, ArH); 7,49-7,48 (m, 12H, ArH); 7,31-7,18 (m, 14H, ArH); 4,09 (d, 2H, AB, $J_{\text{AB}} = 13,2$ Hz, CH_2); 4,02 (d, 2H, AB, $J_{\text{AB}} = 13,2$ Hz, CH_2); 2,31 (s, 6H, 2SCH_3); 0,92 (s, 18H, 6CH_3).

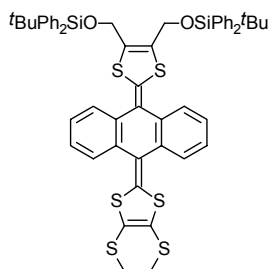
^{13}C -RMN (50 MHz, CDCl_3), δ : 135,5; 135,3; 134,6; 134,2; 132,6; 129,8; 128,4; 127,7; 126,2; 125,8; 125,7; 125,4; 125,3; 59,2 (2CH_2); 26,7 (6CH_3); 19,2 (2C y 2SCH_3).

EM (FAB^+) m/z : 1009 (M^+ , 100).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 440 (4,26), 370 (4,03), 272 (4,15), 246 (4,40) nm.

Análisis calculado para $\text{C}_{56}\text{H}_{56}\text{O}_2\text{S}_6\text{Si}_2$: % C: 66,60; % H: 5,60; % S: 19,00.
Encontrado: % C: 65,60; % H: 5,72; % S: 18,80.

9-[4,5-Bis(tercbutildifenilsililoximetil)-1,3-ditiol-2-iliden]-10-(4,5-etilenditio-1,3-ditiol-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (163c).



Rdto.: 65 %.

P.f.: 102-104 $^{\circ}\text{C}$ (desc.).

IRTF (KBr): 2928, 2855, 2359, 1588, 1516, 1474, 1457, 1445, 1427, 1361, 1282, 1187, 1112, 1080, 1006, 941, 823, 780, 755, 739, 701, 675, 644, 622, 606 cm^{-1} .

^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3), δ : 7,72-7,69 (m, 2H, ArH); 7,52-7,50 (m, 10H, ArH); 7,40-7,27 (m, 16H, ArH); 4,17 (d, 2H, AB, $J_{\text{AB}} = 12,8$ Hz, CH_2); 4,10 (d, 2H, AB, $J_{\text{AB}} = 12,8$ Hz, CH_2); 3,29 (s, 4H, 2SCH_2); 1,01 (s, 18H, 6CH_3).

^{13}C -RMN (50 MHz, CDCl_3), δ : 135,2; 134,7; 134,6; 132,7; 132,6; 129,8; 128,4; 128,1; 127,7; 126,3; 125,6; 125,5; 125,3; 125,1; 120,7; 59,1 (2CH_2); 29,6 (2SCH_2); 26,7 (6CH_3); 19,2 (2C).

EM (FAB^+) m/z : 1007 (M^+ , 100).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 446 (4,41), 378 (4,12), 276 (4,25), 246 (4,54) nm.

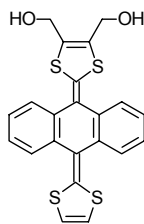
Análisis calculado para $C_{56}H_{54}O_2S_6Si_2$: % C: 66,80; % H: 5,40; % S: 19,00.
Encontrado: % C: 66,50; % H: 5,80; % S: 19,40.

1.4.4.1.2.- Síntesis de dioles derivados de TTFs π -extendidos.

Procedimiento general.-

A una disolución de los derivados de bis(*terc*butildifenilsilano) sintetizados anteriormente (**163a-c**) (0,08 mmol) en 10 mL de THF anhidro se añade, en atmósfera de argón, fluoruro de tetrabutilamonio ($Bu_4N^+F^-$) (72 mg, 0,23 mmol). La mezcla de reacción se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 16 horas. Transcurrido este tiempo, se añaden 75 mL de agua y se extrae con cloruro de metileno (3 x 75 mL). La fase orgánica se seca sobre $MgSO_4$, se elimina el disolvente a presión reducida y el producto resultante se purifica mediante cromatografía en columna sobre sílica gel empleando hexano/acetato de etilo (1/2) como eluyente.

9-[4,5-Bis(hidroximetil)-1,3-ditio-2-iliden]-10-(1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidro-antraceno (164a).



Rdto.: 93 %.

P.f.: 252-254 °C (desc.).

IRTF (KBr): 3432 (OH), 3064, 2923, 2854, 1617, 1546, 1517, 1455, 1444, 1281, 1171, 1048, 999, 883, 802, 781, 755, 675, 644, 624 cm^{-1} .

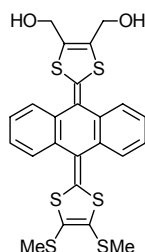
1H -RMN (300 MHz, DMSO), δ : 7,65-7,62 (m, 2H, ArH); 7,58-7,55 (m, 2H, ArH); 7,35-7,32 (m, 4H, ArH); 6,72 (s, 2H, 2CH); 5,42 (t, 2H, ABX, $J_{AX} = J_{BX} = 5,7$ Hz, 2OH); 4,26 (dd, 2H, ABX, $J_{AB} = 13,6$ Hz, $J_{BX} = J_{AX} = 5,7$ Hz, CH_2); 4,18 (dd, 2H, ABX, $J_{AB} = 13,6$ Hz, $J_{AX} = J_{BX} = 5,7$ Hz, CH_2).

^{13}C -RMN (75 MHz, DMSO), δ : 136,9; 135,1; 134,8; 133,9; 133,5; 129,8; 126,5; 125,6; 125,1; 121,5; 121,1; 118,4; 56,5 (2 CH_2).

EM (IE) m/z : 440 (M^+ , 78), 422 ($M^+ - H_2O$, 100).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 432 (4,37), 366 (4,14), 270 (4,06), 244 (4,38) nm.

9-[4,5-Bis(hidroximetil)-1,3-ditiol-2-iliden]-10-(4,5-dimetiltio-1,3-ditiol-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (164b).



Rdto.: 79 %.

P.f.: 199-201 °C (desc.).

IRTF (KBr): 3421 (OH), 2922, 2853, 1528, 1499, 1445, 1385, 1283, 1171, 1049, 999, 947, 858, 779, 756, 675, 644, 625 cm^{-1} .

^1H -RMN (300 MHz, DMSO), δ : 7,61-7,58 (m, 2H, ArH); 7,51-7,48 (m, 2H, ArH); 7,40-7,36 (m, 4H, ArH); 5,43 (t, 2H, ABX, $J_{\text{AX}} = J_{\text{BX}} = 5,8$ Hz, 2OH); 4,27 (dd, 2H, ABX, $J_{\text{AB}} = 13,7$ Hz, $J_{\text{BX}} = J_{\text{AX}} = 5,8$ Hz, CH_2); 4,19 (dd, 2H, ABX, $J_{\text{AB}} = 13,7$ Hz, $J_{\text{AX}} = J_{\text{BX}} = 5,8$ Hz, CH_2); 2,40 (s, 6H, 2SCH₃).

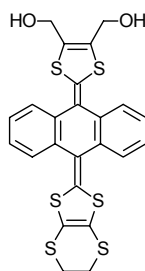
^{13}C -RMN (50 MHz, DMSO), δ : 134,4; 134,1; 133,6; 129,6; 129,4; 126,7; 126,2; 125,3; 125,0; 124,8; 123,6; 120,8; 56,0 (2CH₂); 18,4 (2SCH₃).

EM (IE) m/z : 532 (M^+ , 100), 514 ($\text{M}^+ - 18$, 68).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 430 (4,40), 364 (4,15), 266 (4,21), 242 (4,52) nm.

Análisis calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}_6$: % C: 54,10; % H: 3,80; % S: 36,10.
Encontrado: % C: 54,50; % H: 4,20; % S: 36,10.

9-[4,5-Bis(hidroximetil)-1,3-ditiol-2-iliden]-10-(4,5-etilenditio-1,3-ditiol-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (164c).



Rdto.: 58 %.

P.f.: 192-194 °C (desc.).

IRTF (KBr): 3382 (OH), 2919, 2850, 1596, 1514, 1456, 1445, 1373, 1281, 1240, 1170, 1048, 1019, 858, 780, 755, 720, 675, 643, 622, 455 cm^{-1} .

^1H -RMN (300 MHz, DMSO), δ : 7,60 (m, 2H, ArH); 7,43-7,36 (m, 6H, ArH); 5,44 (t, 2H, ABX, $J_{\text{AX}} = J_{\text{BX}} = 5,7$ Hz, 2OH); 4,27 (dd, 2H, ABX, $J_{\text{AB}} = 13,6$ Hz, $J_{\text{BX}} = J_{\text{AX}} = 5,7$ Hz, CH_2); 4,18 (dd, 2H, ABX, $J_{\text{AB}} = 13,7$ Hz, $J_{\text{BX}} = J_{\text{AX}} = 5,7$ Hz, CH_2); 3,30 (s, 4H, 2SCH₂).

^{13}C -RMN (50 MHz, DMSO), δ : 134,3; 133,6; 129,4; 128,8; 128,1; 127,6; 126,8; 126,2; 125,3; 124,5; 120,6; 110,2; 56,0 (2CH₂); 29,1 (2SCH₂).

EM (IE) m/z : 530 (M^+ , 18).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 440 (4,36), 374 (4,09), 270 (4,17), 244 (4,60) nm.

Análisis calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_6$: % C: 54,30; % H: 3,40; % S: 36,20. Encontrado: % C: 54,90; % H: 4,10; % S: 35,90.

1.4.4.1.2.1.- Formación de complejos de transferencia de carga (CTCs).

A una disolución a reflujo del correspondiente bis(hidroximetil)derivado (**164a-c**) (0,04 mmol) en CH_2Cl_2 anhidro (10 mL) bajo atmósfera inerte, se adiciona una disolución de tetraciano *p*-quinodimetano (TCNQ) ó 2,3-dicloro-5,6-diciano-*p*-benzoquinona (DDQ) (0,16 mmol). La disolución oscura resultante se mantiene a reflujo durante 30 minutos. Posteriormente, el precipitado resultante se recoge por filtración en caliente, se lava con CH_2Cl_2 caliente (3 x 50 mL) y se seca a vacío para dar el correspondiente complejo.

Complejo 9-[4,5-bis(hidroximetil)-1,3-ditiol-2-iliden]-10-(1,3-ditiol-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (164a)-TCNQ (estequiometría 1:4:4 CH_2Cl_2).

Rdto.: 11 %.

P.f.: >300 °C.

IRTF (KBr): 2189 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 2158 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1652, 1564, 1450, 1419, 1326, 951, 834, 758 cm^{-1} .

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} : 760, 644, 570 nm.

Análisis calculado para $\text{C}_{74}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{S}_4\text{N}_{16}\text{Cl}_8$: % C: 55,65; % H: 2,52; % S: 8,03; % N: 14,03. Encontrado: % C: 55,40; % H: 2,41; % S: 8,78; % N: 13,63.

Complejo 9-[4,5-bis(hidroximetil)-1,3-ditiol-2-iliden]-10-(4,5-dimetiltio-1,3-ditiol-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (164b)-TCNQ (estequiometría 1:4:1 CH₂Cl₂).

Rdto.: 24 %.

P.f.: >300 °C.

IRTF (KBr): 2223 (C≡N), 2178 (C≡N), 1568, 1445, 1178, 959, 840, 781, 756, 697, 676, 624 cm⁻¹.

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max}: 750, 658, 588, 506 nm.

Análisis calculado para C₇₃H₃₈O₂S₆N₁₆Cl₂: % C: 61,10; % H: 2,67; % S: 13,41; % N: 15,62. Encontrado: % C: 61,67; % H: 3,50; % S: 11,42; % N: 15,61.

Complejo 9-[4,5-bis(hidroximetil)-1,3-ditiol-2-iliden]-10-(1,3-ditiol-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (164a)-DDQ (estequiometría 1:2:1 CH₂Cl₂).

Rdto.: 54 %.

P.f.: >300 °C.

IRTF (KBr): 3073, 2219 (C≡N) ancha, 1651, 1556, 1520, 1446, 1269, 1211, 1019, 985, 783, 757, 645, 611 cm⁻¹.

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max}: 584, 542, 450 nm.

Análisis calculado para C₃₉H₁₈O₆S₄N₄Cl₆: % C: 47,82; % H: 1,85; % S: 13,09; % N: 5,72. Encontrado: % C: 48,94; % H: 2,35; % S: 13,43; % N: 6,13.

Complejo 9-[4,5-bis(hidroximetil)-1,3-ditiol-2-iliden]-10-(4,5-dimetiltio-1,3-ditiol-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (164b)-DDQ (estequiometría 1:2:2 CH₂Cl₂).

Rdto.: 48 %.

P.f.: >300 °C.

IRTF (KBr): 2920, 2222 (C≡N) ancha, 1557, 1447, 1376, 1208, 1078, 986, 782, 675, 624, 611 cm⁻¹.

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max}: 760, 560, 416 nm.

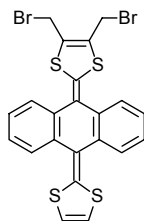
Análisis calculado para C₄₂H₂₄O₆S₆N₄Cl₈: % C: 43,61; % H: 2,09; % S: 16,63; % N: 4,84. Encontrado: % C: 42,47; % H: 2,46; % S: 17,63; % N: 5,04.

1.4.4.1.3.- Síntesis de bis(bromometil)derivados de 1,3-ditio y TTFs π -extendidos.

Procedimiento general.-

Se prepara una disolución del bis(hidroximetil)derivado de partida (**161**) o (**164a-c**) (0,05 mmol) en THF anhidro (1 mL) bajo atmósfera de argón. A continuación se añade 1 mL de CCl₄ (en una sola porción) y la reacción se enfría a 0 °C. Se adicionan lentamente, a través de una jeringa, 0,01 mL (0,07 mmol) de tribromuro de fosforo (PBr₃) y, concluida la adición, se mantiene la reacción en las mismas condiciones durante 1 hora. Transcurrido este tiempo, se vierte la reacción sobre acetato de etilo (50 mL) y se lava con una disolución saturada de sal. La fase orgánica se seca sobre MgSO₄ anhidro y el disolvente es eliminado a presión reducida, no dejando que la temperatura del baño exceda los 40 °C, debido a la baja estabilidad térmica de estos bromometilderivados. El crudo de reacción se purifica mediante una rápida cromatografía de columna, utilizando una mezcla hexano/acetato de etilo (5/1) como eluyente.

9-[4,5-Bis(bromometil)-1,3-ditio-2-iliden]-10-(1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidro-antraceno (**165a**).



Rdto.: 54 %.

P.f.: >300 °C (desc.).

IRTF (KBr): 2924, 2853, 2633, 1593, 1560, 1545, 1508, 1445, 1205, 756, 675, 644 cm⁻¹.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ : 7,74-7,71 (m, 2H, ArH); 7,60-7,58 (m, 2H, ArH); 7,33-7,30 (m, 4H, ArH); 6,30 (s, 2H, 2CH); 4,18 (s, 4H, 2CH₂).

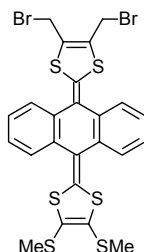
¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃), δ : 135,4; 134,5; 133,5; 129,1; 128,4; 126,4; 126,0; 125,1 (2C); 123,9; 121,6; 117,2; 22,1 (2CH₂).

EM (IE) m/z : 566 (M⁺, 2), 486 (M⁺-Br, 30), 406 (M⁺-2Br, 100).

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{\max} (log ϵ): 420 (5,23), 354 (5,06), 268 (5,06), 234 (5,53) nm.

Análisis calculado para C₂₂H₁₄S₄Br₂: % C: 46,60; % H: 2,50; % S: 22,60. Encontrado: % C: 47,60; % H: 3,10; % S: 21,60.

9-[4,5-Bis(bromometil)-1,3-ditio-2-iliden]-10-(4,5-dimetiltio-1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (165b).



Rdto.: 71 %.

P.f.: >300 °C (desc.).

IRTF (KBr): 2852, 1593, 1526, 1497, 1458, 1445, 1431, 1201, 1024, 779, 754, 675, 642 cm⁻¹.

¹H-RMN (300 MHz, DMSO), δ: 7,58-7,54 (m, 4H, ArH); 7,44-7,40 (m, 4H, ArH); 4,70 (s, 4H, 2CH₂); 2,38 (s, 6H, 2SCH₃).

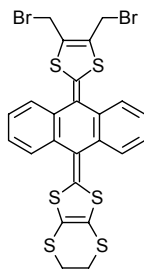
¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃), δ: 134,6; 134,5; 129,2 (2C); 129,0; 126,5; 126,3; 125,8; 125,5; 125,2; 123,5; 123,4; 22,1 (2CH₂); 19,2 (2SCH₃).

EM (IE) *m/z*: 578 (M⁺-Br, 22), 498 (M⁺-2Br, 100).

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (log ε): 432 (4,23), 364 (4,01), 276 (4,09), 246 (4,41) nm.

Análisis calculado para C₂₄H₁₈S₆Br₂: % C: 43,80; % H: 2,75; % S: 29,20.
Encontrado: % C: 44,90; % H: 2,95; % S: 28,10.

9-[4,5-Bis(bromometil)-1,3-ditio-2-iliden]-10-(4,5-etilenditio-1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (165c).



Rdto.: 87 %.

P.f.: >300 °C (desc.).

IRTF (KBr): 2921, 2851, 1653, 1594, 1515, 1456, 1445, 1282, 1262, 1201, 1148, 1102, 1056, 939, 919, 886, 857, 801, 779, 756, 703, 675, 643, 620, 597 cm^{-1} .

^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3), δ : 7,62-7,58 (m, 2H, ArH); 7,55-7,51 (m, 2H, ArH); 7,37-7,31 (m, 4H, ArH); 4,19 (s, 4H, 2CH_2); 3,30 (s, 4H, 2SCH_2).

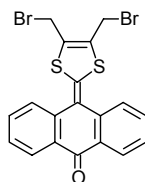
^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3), δ : 134,6; 134,5; 132,4; 130,0; 129,5; 129,1; 128,3; 126,4; 125,7; 125,2; 123,5; 110,8; 29,6 (2SCH_2); 22,0 (2CH_2).

EM (IE) m/z : 496 ($\text{M}^+ - 2\text{Br}$, 20).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 438 (4,48), 370 (4,27), 280 (4,38), 242 (4,81) nm.

Análisis calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{S}_6\text{Br}_2$: % C: 43,90; % H: 2,46; % S: 29,30.
Encontrado: % C: 44,80; % H: 2,68; % S: 28,70.

9-[4,5-Bis(bromometil)-1,3-ditio-2-iliden]-9,10-dihidroantracen-10-ona (170)



Rdto.: 77 %.

P.f.: 205-210 $^{\circ}\text{C}$ (desc.).

IRTF (KBr): 2924, 2854, 1643 (CO), 1591, 1500, 1465, 1442, 1419, 1290, 1201, 1168, 933, 766, 754, 714, 685, 625 cm^{-1} .

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 8,28 (d, 2H, $J = 7,8$ Hz, ArH); 7,83 (d, 2H, $J = 7,8$ Hz, ArH); 7,68 (t, 2H, $J = 7,8$ Hz, ArH); 7,47 (t, 2H, $J = 7,8$ Hz, ArH); 4,24 (s, 4H, 2CH_2).

^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3), δ : 183,4 (CO); 138,6; 137,8; 131,9; 130,6; 129,6; 127,3; 127,0; 126,0; 119,4; 21,3 (2CH_2).

EM (IE) m/z : 320 ($\text{M}^+ - 2\text{Br}$, 100).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 456 (4,04), 354 (3,79), 332 (3,71), 248 (4,47) nm.

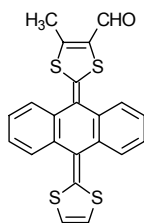
Análisis calculado para $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{OS}_2$: % C: 47,50; % H: 2,50; % S: 13,30.
Encontrado: % C: 47,90; % H: 3,10; % S: 14,20.

1.4.4.1.4.- Síntesis de derivados de TTFs π -extendidos formilados en el anillo de 1,3-ditio.

Procedimiento general.-

Se prepara una suspensión del bis(hidroximetil)derivado de partida **164a-c** (0,05 mmol) en 5mL de CH_2Cl_2 anhidro. Se adiciona CBr_4 (63 mg, 0,20 mmol) (en una sola porción) y la reacción se agita vigorosamente, mientras se adiciona, gota a gota durante treinta minutos, una disolución de PPh_3 (49 mg, 0,20 mmol) en CH_2Cl_2 anhidro (5mL). Concluida la adición, se deja que la reacción evolucione durante dos horas. La eliminación del disolvente a presión reducida conduce a la obtención de un aceite marrón, que se purifica por cromatografía en columna utilizando sílica gel y una mezcla hexano/acetato de etilo (2/1) como eluyente.

9-(4-Formil-5-metil-1,3-ditio-2-iliden)-10-(1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (169a)



Rdto.: 87 %.

P.f.: 261-263 °C (desc.).

IRTF (KBr): 2924, 2852, 1653 (CHO), 1578, 1543, 1508, 1491, 1458, 1437, 1369, 1281, 1263, 1217, 1032, 1007, 814, 800, 775, 750, 723, 675, 648, 621, 605 cm^{-1} .

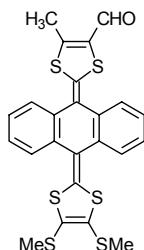
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 9,70 (s, 1H, CHO); 7,75-7,70 (m, 2H, ArH); 7,60-7,58 (m, 2H, ArH); 7,31-7,27 (m, 4H, ArH); 6,30 (s, 2H, 2CH); 2,42 (s, 3H, CH_3).

^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3), δ : 179,2 (CHO); 151,6; 137,4; 136,3; 136,1; 135,1; 134,9; 131,7; 129,5; 127,3; 127,2; 126,9; 126,6; 126,1; 125,9; 125,6 (2C); 125,3; 122,2; 118,1; 117,7; 14,2 (CH_3).

EM (IE) m/z : 422 (M^+ , 100).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 419 (4,40), 356 (3,79), 273 (3,79), 237 (4,02) nm.

9-(4-Formil-5-metil-1,3-ditio-2-iliden)-10-(4,5-dimetiltio-1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (169b).



Rdto.: 44 %.

P.f.: 282-284 °C (desc.).

IRTF (KBr): 2925, 2727, 1653 (CHO), 1581, 1533, 1497, 1446, 1364, 1283, 1219, 1122, 1072, 1039, 953, 883, 860, 779, 752, 706, 675, 644, 623 cm⁻¹.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 9,70 (s, 1H, CHO); 7,67-7,54 (m, 4H, ArH); 7,35-7,32 (m, 4H, ArH); 2,43 (s, 3H, CH₃); 2,40 (s, 6H, 2SCH₃).

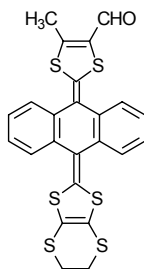
¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃), δ: 178,5 (CHO); 150,8; 147,0; 134,7; 134,5; 134,4; 134,3; 131,5; 131,1; 129,4; 126,7; 126,6; 126,5; 126,2; 125,6; 125,5; 125,3 (2C); 124,3; 123,3; 117,5; 19,1 (2SCH₃); 13,5 (CH₃).

EM (IE) *m/z*: 514 (M⁺, 100).

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (log ε): 428 (4,32), 364 (4,10), 278 (4,10), 242 (4,64) nm.

Análisis calculado para C₂₄H₁₈OS₆: % C: 56,00; % H: 3,50; % S: 37,40.
Encontrado: % C: 55,80; % H: 3,90; % S: 36,40.

9-(4-Formil-5-metil-1,3-ditio-2-iliden)-10-(4,5-etilenditio-1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (169c).



Rdto.: 52 %.

P.f.: 284-286 °C (desc.).

IRTF (KBr): 3073, 1651 (CHO), 1556, 1520, 1445, 1261, 1219, 806, 755, 675, 643, 499, 438 cm^{-1} .

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 9,70 (s, 1H, CHO); 7,65-7,60 (m, 2H, ArH); 7,56-7,50 (m, 2H, ArH); 7,35-7,32 (m, 4H, ArH); 3,30 (s, 4H, 2SCH₂); 2,42 (s, 3H, CH₃).

^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3), δ : 178,5 (CHO); 150,9; 134,8; 134,6; 134,5; 134,3; 134,2; 131,1; 131,0; 126,6 (2C); 126,5 (2C); 126,3; 125,8; 125,5; 125,4; 125,2; 124,2; 124,1; 124,0; 29,7 (SCH₂); 29,6 (SCH₂); 13,5 (CH₃).

EM (IE) m/z : 512 (M^+ , 78).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 426 (5,27), 360 (5,06), 270 (5,15), 236 (5,60) nm.

Análisis calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{OS}_6$: % C: 56,20; % H: 3,10; % S: 37,50.
Encontrado: % C: 55,60; % H: 3,50; % S: 37,06.

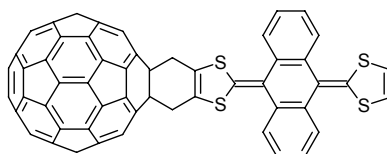
1.4.4.1.5.- Síntesis de cicloaductos Diels-Alder con C_{60} a partir de bis(bromometil) derivados.

Procedimiento general.-

Una disolución de C_{60} (50 mg, 0,07 mmol), yoduro sódico (47 mg, 0,31 mmol) y éter 18-corona-6 (55 mg, 0,21 mmol) como catalizador de transferencia de fase, se calienta a reflujo de tolueno bajo atmósfera de argón. Se adiciona gota a gota una disolución del bis(bromometil)derivado correspondiente (**165a-c** ó **170**) (0,08 mmol) en tolueno. La evolución de la reacción se sigue por cromatografía en capa fina y transcurridos 30 minutos, se deja que la mezcla alcance temperatura ambiente y se elimina el disolvente a presión reducida. El residuo sólido obtenido se purifica mediante cromatografía en columna sobre sílica gel, empleando ciclohexano/tolueno como eluyente, obteniéndose dos fracciones: C_{60} sin reaccionar y monoadducto.

Las fracciones de sólido obtenidas por cromatografía se purifican lavando y centrifugando el producto con hexano, metanol y éter dietílico. Este proceso se repite dos veces.

Cicloaducto de 9-[4,5-bis(bromometil)-1,3-ditio-2-iliden]-10-(1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno y C₆₀ (173a).



Rdto.: 34 % (77 % basado en el C₆₀ recuperado).

IRTF (KBr): 2920, 1573, 1542, 1514, 1456, 1443, 1281, 1259, 1214, 1187, 1161, 1095, 944, 857, 801, 777, 767, 753, 697, 674, 643, 604, 588, 574, 552, 526 cm⁻¹.

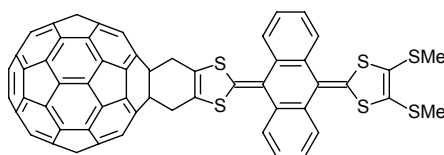
¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ : 7,78-7,75 (m, 2H, ArH); 7,72-7,69 (m, 2H, ArH); 7,33-7,30 (m, 4H, ArH); 6,34 (s, 2H, 2CH); 4,35 (d, 2H, AB, J_{AB} = 13,3 Hz, CH₂); 4,31 (d, 2H, AB, J_{AB} = 13,3 Hz, CH₂);

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃/CS₂ 1/1), δ : 155,2; 154,8; 147,5; 146,4; 146,1; 145,6; 145,4; 145,3; 144,8; 144,7; 144,5; 142,9; 142,4; 142,1; 141,9; 141,5; 140,0; 136,5; 135,7; 135,6; 135,3; 134,9; 134,3; 126,3; 126,1; 125,9; 125,0; 124,9; 122,9; 121,9; 117,2; 65,7 (2Csp³-C₆₀); 40,3 (2CH₂).

EM (MALDI-TOF) m/z : 1126 (M⁺, 100), 406 (dieno, 22).

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (log ϵ): 436 (4,48), 422 (4,47), 370 (4,46), 328 (4,62), 258 (5,01) nm.

Cicloaducto de 9-[4,5-bis(bromometil)-1,3-ditio-2-iliden]-10-(4,5-dimetiltio-1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno y C₆₀ (173b)



Rdto.: 25 % (57 % basado en el C₆₀ recuperado).

IRTF (KBr): 2915, 1522, 1496, 1443, 1426, 1281, 1182, 968, 766, 753, 696, 674, 642, 623, 575, 553, 526 cm⁻¹.

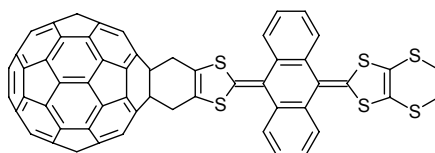
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 7,84-7,79 (m, 2H, ArH); 7,57-7,54 (m, 2H, ArH); 7,38-7,29 (m, 4H, ArH); 4,37 (d, 2H, AB, $J_{\text{AB}} = 14,8$ Hz, CH_2); 4,33 (d, 2H, AB, $J_{\text{AB}} = 14,8$ Hz, CH_2); 2,43 (s, 6H, 2SCH_3).

^{13}C -RMN (75 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ 1/1), δ : 155,8; 155,5; 155,1; 148,2; 147,1; 146,8; 146,2; 146,1; 146,0; 145,4; 145,2; 143,6; 143,2; 142,8; 142,6; 142,2; 140,7; 136,4; 136,3; 135,6; 135,2; 131,3; 129,5; 128,7; 128,0; 127,1; 126,9; 126,8; 126,3; 126,0; 125,7; 124,4; 66,4 ($2\text{Csp}^3\text{-C}_{60}$); 41,1 (2CH_2); 19,7 (2SCH_3).

EM (MALDI) m/z : 1219 (M^+ , 82), 498 (dieno, 100).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 442 (4,39), 424 (4,33), 316 (4,52), 260 (4,99) nm.

Cicloadducto de 9-[4,5-bis(bromometil)-1,3-ditio-2-iliden]-10-(4,5-etilenditio-1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno y C_{60} (173c).



Rdto.: 16 % (51 % basado en el C_{60} recuperado).

IRTF (KBr): 2918, 2844, 1507, 1444, 1281, 1261, 1212, 1187, 1095, 1021, 802, 766, 753, 697, 673, 642, 622, 574, 554, 526 cm^{-1} .

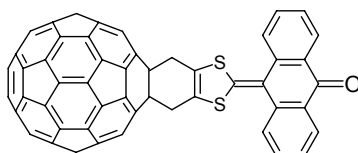
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 7,84-7,81 (m, 2H, ArH); 7,61-7,56 (m, 2H, ArH); 7,40-7,34 (m, 4H, ArH); 4,32 (d, 2H, AB, $J_{\text{AB}} = 13,9$ Hz, CH_2); 4,30 (d, 2H, AB, $J_{\text{AB}} = 13,9$ Hz, CH_2); 3,35-3,33 (m, 4H, 2SCH_2).

^{13}C -RMN (75 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ 1/1), δ : 155,3; 154,9; 147,5; 146,4; 146,1; 145,6 (2C); 145,5; 145,4; 145,3 (2C); 144,9; 144,8; 144,6; 144,5 (2C); 143,0; 142,9; 142,5; 142,1; 141,9; 141,5; 140,1; 135,8; 135,7; 135,1; 135,0; 134,6; 128,1; 126,4; 126,3; 126,1; 125,5; 125,1; 123,8; 122,6; 65,7 ($2\text{Csp}^3\text{-C}_{60}$); 40,4 (2CH_2); 29,7 (2SCH_2).

EM (MALDI) m/z : 1216 (M^+ , 100), 496 (dieno, 11).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 448 (4,44), 388 (4,33), 316 (4,61), 260 (5,07) nm.

Cicloadducto de 9-[4,5-bis(bromometil)-1,3-ditio-2-iliden]-9,10-dihidroantracen-10-ona y C₆₀ (174)



Rdto.: 57 % (71 % basado en el C₆₀ recuperado).

IRTF (KBr): 2853, 1635 (CO), 1589, 1510, 1479, 1426, 1331, 1289, 1262, 1081, 962, 931, 805, 767, 687, 552, 525 cm⁻¹.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃/CS₂ 1/2), δ : 8,33 (d, 2H, $J = 7,4$ Hz, ArH); 8,08 (d, 2H, $J = 7,4$ Hz, ArH); 7,73 (t, 2H, $J = 7,4$ Hz, ArH); 7,49 (t, 2H, $J = 7,4$ Hz, ArH); 4,40 (s, 4H, 2CH₂).

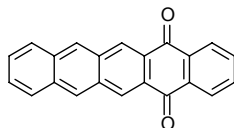
EM (APCI) m/z : 1041 (M⁺, 8), 864 (M⁺-Antraquinona, 100), 720 (C₆₀, 9).

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (log ϵ): 486 (3,48), 434 (3,39), 324 (3,73), 308 (3,77), 254 (4,25) nm.

1.4.4.2.- SÍNTESIS DE DÍADAS CON TTFs π -EXTENDIDOS MEDIANTE CICLOADICIÓN DIELS-ALDER DE DERIVADOS DE ANTRACENO.

5,14-Pentacenquinona (177**).²⁷¹**

Se mezclan cantidades equimoleculares (0,54 mmol) de 1,4-dihidronaftaleno (87 mg) y naftalen-2,3-dicarboxaldehído (100 mg) en 5 mL de piridina anhidra. Se refluje la mezcla de reacción, siguiendo el transcurso de la misma por cromatografía en capa fina. Una vez transcurridas 20 horas, se deja que el crudo de reacción alcance temperatura ambiente. Se produce la precipitación de un sólido naranja en el medio de reacción. El sólido se filtra y se lava con abundante éter dietílico.



Rdto.: 65%.

P.f.: 375 °C (Bibl.)²⁷¹

IR (KBr): 1670 (C=O) cm⁻¹.

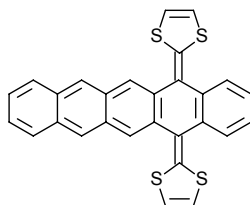
UV-vis (CHCl₃) λ_{max} (log ϵ): 460 (4,00), 340 (4,90), 327 (4,80), 273 (5,30) nm.

1.4.4.2.1.- TTFs π -extendidos derivados de pentaceno.^{109c}

Procedimiento general.-

A una disolución de los fosfonatos (**142a-c**) (1 mmol) en THF anhidro a -78 °C y bajo atmósfera inerte, se inyecta *n*-BuLi (1,6 M) (1,1 mmol). Después de 30 minutos, se adiciona 5,14-pentacenquinona (**177**) (0,5 mmol) suspendida en THF anhidro a la disolución del carbanión resultante. La mezcla de reacción se mantiene en estas condiciones durante 1 hora y, posteriormente, se permite alcanzar temperatura ambiente a la mezcla resultante, manteniéndose ésta con agitación vigorosa durante toda la noche. El disolvente se elimina a presión reducida. El residuo se lava con H₂O (75 mL) y se extrae con CH₂Cl₂ (3 x 75 mL). La fase orgánica se seca sobre MgSO₄ anhidro, se filtra y el disolvente se elimina a presión reducida. La purificación de los productos se realiza mediante cromatografía de columna sobre gel de sílice utilizando hexano/CH₂Cl₂ como eluyente.

5,14-Bis(1,3-ditio-2-iliden)-5,14-dihidropentaceno (178a).



Rdto.: 41 %

P.f.: >250 °C.

IR (KBr): 1550, 1520, 1450, 1380, 1270, 1100, 1010 cm^{-1} .

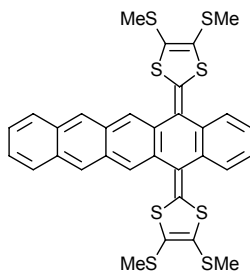
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 8,38 (s, 2H, ArH); 8,11 (s, 2H, ArH); 8,05-7,80 (m, 2H, ArH, AA'XX'); 7,77-7,75 (m, 2H, ArH, AA'XX'); 7,60-7,45 (m, 2H, ArH, AA'XX'); 7,40-7,32 (m, 2H, ArH, AA'XX'); 6,34 (s, 2H, 2CH), 6,31 (s, 2H, 2CH).

EM (IE) m/z: 480 (M^+ , 100).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 458 (3,37), 388 (4,39), 266 (4,80) nm.

Análisis calculado para $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{S}_4$: % C: 69,97; % H: 3,36. Encontrado: % C: 69,75; % H: 3,67.

5,14-Bis(4,5-dimetiltio-1,3-ditio-2-iliden)-5,14-dihidropentaceno (178b).



Rdto.: 47 %.

P.f.: >250 °C.

IR (KBr): 1530, 1495, 1455, 1420, 1310, 910, 750, 650 cm^{-1} .

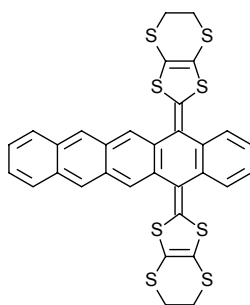
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 8,45 (s, 2H, ArH); 8,13-8,09 (m, 2H, ArH, AA'XX'); 8,01-7,85 (s, 2H, ArH); 7,73-7,64 (m, 2H, ArH, AA'XX'); 7,60-7,50 (m, 2H, ArH, AA'XX'); 7,44-7,38 (m, 2H, ArH, AA'XX'); 2,44 (s, 6H, 2SCH₃); 2,40 (s, 6H, 2SCH₃).

^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3), δ : 135,3; 134,5; 133,3; 132,0; 131,9; 129,7; 127,9; 126,4; 125,8; 125,6; 125,5; 124,3; 123,7; 120,1; 19,0 (2SCH_3).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 460 (3,43), 388 (4,36), 268 (4,77) nm.

Análisis calculado para $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{S}_8$: % C: 57,80; % H: 3,64. Encontrado: % C: 57,59; % H: 3,42.

5,14-Bis(4,5-etilenditio-1,3-ditio- -2-iliden)-5,14-dihidropentaceno (178c).



Rdto.: 32 %.

P.f.: >250 °C.

IR (KBr): 1600, 1520, 1500, 1460, 1270, 915, 870, 810 cm^{-1} .

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 8,42 (s, 2H, ArH); 8,09-8,00 (m, 2H, ArH, AA'XX'); 7,92 (s, 2H, ArH); 7,68-7,56 (m, 2H, ArH, AA'XX'); 7,54-7,46 (m, 2H, ArH, AA'XX'); 7,40-7,34 (m, 2H, ArH, AA'XX'); 3,30 (s, 8H, 4SCH_2).

^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3), δ : 134,5; 133,3; 132,0; 129,7; 129,0; 126,5; 125,8; 125,85; 125,8; 125,4; 124,5; 124,2; 110,7; 29,5 (SCH_2); 29,4 (SCH_2).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ) nm: 462 (3,68), 402 (4,29), 254 (4,51).

Análisis calculado para $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{S}_8$: % C: 58,15; % H: 3,05. Encontrado: % C: 57,93; % H: 3,22.

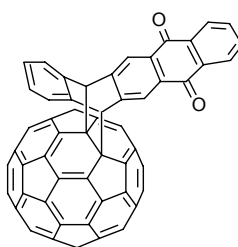
1.4.4.2.2.- Síntesis de cicloaductos Diels-Alder con C_{60} y pentacenderivados.

Procedimiento general.-

Una disolución de 5,14-pentacenquinona (**177**) o del dihidropentaceno correspondiente (**178a-c**) (0,27 mmol) y C_{60} (196 mg, 0,27 mmol) en 100 mL de tolueno se calienta a 50 °C. Se sigue la evolución de la reacción mediante cromatografía de capa fina, deteniéndose cuando se empieza a observar la reversión de la reacción (30 horas).

Se elimina el disolvente a presión reducida y el residuo sólido obtenido se purifica mediante cromatografía en columna sobre sílica gel, empleando como eluyente una mezcla ciclohexano/tolueno. Se eluye en primer lugar el C₆₀ y a continuación se varía la polaridad a hexano/CH₂Cl₂ (5/1) para obtener el producto de monocondensación. Las fracciones separadas se purifican posteriormente mediante dos lavados con hexano, metanol y éter dietílico.

7',12'-dihidro-5',14'-dioxapentaceno[7',12':1,2][60]fullereno (179).



Rdto.: 9% (49 % basado en C₆₀ recuperado).

IRTF (KBr): 1673 (C=O), 1590, 1462, 1429, 1350, 1324, 1301, 1245, 1211, 1187, 1159, 956, 918, 790, 753, 736, 715, 701, 643, 584, 576, 562, 552, 527 cm⁻¹.

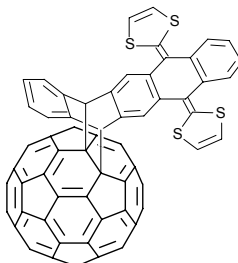
¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ : 8,72 (s, 2H, ArH); 8,40-8,38 (m, 2H, ArH); 7,87-7,83 (m, 4H, ArH); 7,57-7,54 (m, 2H, ArH); 6,04 (s, 2H, 2CH).

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃), δ : 183,3 (C=O); 154,7; 154,6; 148,2; 147,6; 146,5; 146,4; 146,2; 146,1; 145,4; 145,3; 145,2; 145,1; 145,0; 144,6; 143,1; 143,0; 142,9; 142,6; 142,5; 142,2; 142,1; 142,0; 141,7; 141,6; 140,1; 139,9; 137,0; 136,7; 134,2; 133,6; 132,9; 128,0; 127,7; 127,4; 126,3; 126,1; 124,5; 124,1; 71,9 (Csp³-C₆₀); 58,4 (C puente).

EM (MALDI-TOF) m/z : 720 (C₆₀, 37), 308 (M⁺-C₆₀, 50).

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{\max} (log ϵ): 428 (6,14), 308 (5,71), 252 (4,68) nm.

5',14'-Bis(1,3-ditio-2-iliden)-5',7',12',14'-tetrahidropentacen[7',12':1,2][60]-fullereno (180a)



Rdto.: 11% (22 % basado en C₆₀ recuperado).

IRTF (KBr): 1636, 1542, 1507, 1461, 1430, 1262, 1113, 800, 751, 701, 652, 591, 575, 560, 554, 527 cm⁻¹.

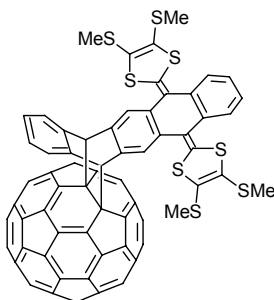
¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 8,07 (s, 2H, ArH); 7,86-7,81 (m, 2H, ArH); 7,73-7,70 (m, 2H, ArH); 7,57-7,54 (m, 2H, ArH); 7,48-7,46 (m, 2H, ArH); 6,34-6,25 (m, 4H, 4CH); 5,85 (m, 2H, 2CH).

¹³C-RMN (125 MHz, CDCl₃/CS₂ 1/1), δ: 155,3; 155,2; 155,0; 147,3; 146,2; 146,0; 145,4; 145,1; 144,4; 142,9; 142,8; 142,3; 142,1; 141,8; 141,5; 141,0; 139,8; 139,0; 138,9; 137,1; 135,4; 135,2; 134,5; 134,4; 134,2; 131,9; 129,9; 128,0; 127,3; 127,2; 126,1; 126,0; 125,9; 125,6; 125,5; 125,3; 125,2; 125,1; 124,8; 123,7; 122,4; 122,3; 117,2; 117,1; 72,4 (Csp³-C₆₀); 58,3 (C puente).

EM (MALDI-TOF) *m/z* : 1202 (M⁺, 45), 720 (C₆₀, 100), 480 (M⁺-C₆₀, 50).

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (log ε): 438 (4,79), 422 (4,76), 370 (4,88), 316 (5,06), 256 (5,40) nm.

5',14'-Bis(4,5-dimetiltio-1,3-ditio-2-iliden)-5',7',12',14'-tetrahidropentacen-[7',12':1,2][60]fullereno (180b).



Rdto.: 12% (33 % basado en C₆₀ recuperado).

IRTF (KBr): 2958, 2918, 1624, 1532, 1492, 1459, 1428, 1376, 1305, 1261, 1221, 1180, 1154, 1096, 1021, 961, 953, 895, 869, 836, 765, 700, 652, 588, 574, 554, 526 cm^{-1} .

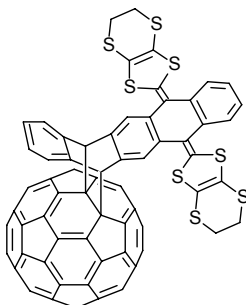
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 7,98 (s, 2H, ArH); 7,78-7,76 (m, 2H, ArH); 7,62-7,59 (m, 2H, ArH); 7,48-7,40 (m, 2H, ArH); 7,37-7,34 (m, 2H, ArH); 5,92 (s, 2H, 2CH); 2,35 (s, 6H, 2SCH₃); 2,20 (s, 6H, 2SCH₃).

^{13}C -RMN (75 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ 1/1), δ : 155,3; 154,8; 153,0; 147,4; 146,3; 145,9; 145,2; 144,4; 142,9; 142,8; 142,4; 142,1; 142,0; 141,8; 141,4; 141,3; 140,8; 139,9; 139,5; 139,1; 137,0; 134,5; 133,5; 132,0; 130,6; 128,6; 128,1; 127,3; 126,6; 126,5; 126,3; 126,1; 125,8; 125,7; 125,6; 125,4; 124,4; 124,3; 123,7; 122,9; 121,9; 118,9; 117,3; 72,8 ($\text{Csp}^3\text{-C}_{60}$); 58,3 (C puente); 19,1 (4SCH₃).

EM (MALDI-TOF) m/z : 1386 (M^+ , 6), 720 (C_{60} , 4), 664 ($\text{M}^+ - \text{C}_{60}$, 100).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 438 (4,79), 422 (4,76), 370 (4,88), 316 (5,06), 256 (5,40) nm.

5',14'-Bis(4,5-etilenditio-1,3-ditio-2-iliden)-5',7',12',14'-tetrahidropentacen-[7',12':1,2][60]fullereno (180c).



Rdto.: 10% (38 % basado en C_{60} recuperado).

IRTF (KBr): 2921, 1590, 1462, 1428, 1350, 1324, 1301, 1245, 1212, 1187, 904, 805, 751, 734, 701, 638, 576, 562, 526 cm^{-1} .

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 8,43 (s, 1H, ArH); 8,02 (s, 1H, ArH); 7,93-7,90 (m, 2H, ArH); 7,81-7,78 (m, 1H, ArH); 7,57-7,46 (m, 3H, ArH); 7,38-7,37 (m, 2H, ArH); 5,93 (s, 1H, CH); 5,90 (s, 1H, CH); 3,33-3,25 (m, 8H, 4SCH₂).

EM (MALDI-TOF) m/z : 1380 (M^+ , 4), 720 (C_{60} , 8), 660 ($\text{M}^+ - \text{C}_{60}$, 100).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 448 (5,32), 430 (5,31), 392 (5,33), 324 (5,70), 254 (6,17) nm.

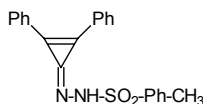
1.4.5.- SÍNTESIS DE ESPIROMETANOFULLERENOS MEDIANTE ADICIÓN DE DIAZOCOMPUESTOS. REACCIÓN RETRO-BINGEL.

1.4.5.1.- Síntesis de diazocompuestos.

p-Tosilhidrazona de difenilciclopropenona (**182**).²⁷²

Se prepara una disolución de *p*-tosilhidrazida (186 mg, 1 mmol) en 10 mL de HCl anhidro (en EtOH absoluto al 81 %). Se adiciona difenilciclopropenona (206 mg, 1 mmol). La mezcla se mantiene con agitación durante 2 horas, transcurridas las cuales, el precipitado blanco formado en el medio de reacción se recoge mediante filtración. Las aguas madres se concentran y se obtiene más producto. Ambas fracciones se combinan y se secan a vacío.

El clorhidrato anteriormente formado se transforma en la tosilhidrazona correspondiente, mediante agitación vigorosa con una disolución de bicarbonato sódico al 10 %. El sólido amarillo formado se filtra y se recrystaliza de THF/pentano.



Rdto.: 93 %

P.f.: 157 °C (desc.).

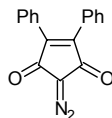
IR (KBr): 3290, 1960, 1925, 1597, 1565 cm⁻¹.

UV-vis (CH₃OH) λ_{max} (log ε): 324 (3,92), 300 (3,82), 290 (3,76), 254 (4,08), 233 (4,40) nm.

Análisis calculado para C₂₂H₁₈N₂O₂S: % C: 70,50; % H: 4,82; % N: 7,49; % S: 8,56. Encontrado: % C: 70,39; % H: 4,77; % N: 7,23; % S: 8,69.

2-Diazo-4,5-difenilciclopenten-1,3-diona (**185**).²⁷³

Una disolución de 2,6-dimetilfenilisonitrilo²⁷⁴ (376 mg, 2,52 mmol) y difenilciclopropenona (173 mg, 0,84 mmol) en 10 mL de benceno se calienta a reflujo y bajo atmósfera de argón durante 4 horas, conduciendo a la formación de 2,3-bis(2,6-dimetilfenilimino)-4,5-difenilciclopenten-1-ona (**183**), que se recoge mediante filtración (Rdto.: 76 %, 299 mg). A continuación, **183** se trata con *p*-toluensulfonilhidrazina (127 mg, 0,68 mmol) y se pone a reflujo de benceno (10 mL) durante 3 horas. Se deja que la reacción alcance temperatura ambiente lentamente, y se produce la precipitación de la 2-diazo-3-(2,6-dimetilfenilimino)-4,5-difenilciclopenten-1-ona (**184**) (Rdto.: 80 %, 187 mg). El compuesto **184** se hidroliza cuantitativamente mediante tratamiento con HCl diluido (10 mL).

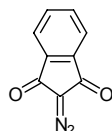


Rdto.: 76 %

P.f.: 128-130 °C (Bibl.: 132-133 °C).²⁷³

2-Diazo-1,3-indandiona (186).²⁷⁶

A una disolución de 1,3-indandiona (**186**) (400 mg, 2,73 mmol) en 5 mL de EtOH absoluto, bajo atmósfera de argón y a -15 °C, se adiciona trietilamina (358 mg, 3,58 mmol) en pequeñas porciones y teniendo cuidado de que la temperatura permanezca por debajo de -5 °C. La reacción se mantiene con agitación durante 15 minutos y a continuación se adiciona tosilazida²⁷⁵ (TosN₃) (880 mg, 4,46 mmol) durante 1 hora, manteniendo la temperatura por debajo de -10 °C. La mezcla se agita durante 30 minutos a esta temperatura y posteriormente se le permite ir alcanzando temperatura ambiente de modo gradual. Una vez a temperatura ambiente, se agita durante 1 hora. La mezcla se enfría a -25 °C y se filtra rápidamente. El precipitado obtenido se lava con EtOH frío (-20 °C) y se utiliza sin posterior purificación.



Rdto.: 91 %

P.f.: 146-148 °C (Bibl.: 149 °C).²⁷⁶

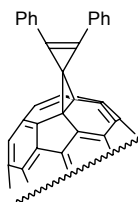
IR (KBr): 2140 (C=N), 1680, 1600, 1360, 1330, 1195, 1145, 1090, 960, 880, 805, 720, 695 cm⁻¹.

1.4.5.2.- Reacciones de cicloadición de diazocompuestos al C₆₀.

Espiro [1'(2',3'-difenilciclopropen)-1',61-metano[60]fullereno] (187).

A una disolución de *p*-tosilhidrazona de difenilciclopropenona (**182**) (72 mg, 0,19 mmol) en piridina anhidra (2 mL) se añade, bajo atmósfera de argón, metóxido sódico (10,5 mg, 0,197 mmol). Se mantiene 15 minutos con agitación, se adiciona una disolución de C₆₀ (65 mg, 0,09 mmol) en 6 mL de *o*-diclorobenceno y la mezcla se calienta a 65-70 °C. Transcurridas 27 horas, se elimina el disolvente a presión reducida y el residuo resultante se purifica mediante cromatografía en

columna sobre sílica gel, empleando ciclohexano/tolueno (10/1) como eluyente. Posteriormente, el producto obtenido se lava tres veces con metanol.



Rdto.: 20% (46 % basado en C₆₀ recuperado).

IRTF (KBr): 1712, 1461, 1154, 761, 720, 702, 691, 546, 527 cm⁻¹.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 7,69-7,64 (m, 4H, ArH); 7,47-7,41 (m, 6H, ArH).

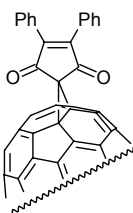
¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃/CS₂ 1/1), δ: 153,8; 151,0; 147,4; 146,7; 146,4; 146,1; 145,6; 145,5; 145,3; 144,6; 144,1; 142,8; 142,1; 141,7; 140,7; 139,7; 136,4; 135,4; 134,0; 129,9; 129,8; 129,7; 129,4; 128,8; 128,7; 128,6; 128,4; 128,3; 119,5 (C puente); 77,2 (Csp³-C₆₀).

EM (MALDI-TOF) *m/z* : 926 (M⁺ + 16, 15).

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (log ε): 702 (3,03), 438 (3,70), 336 (4,58), 290 (4,73) nm.

Espiro[1'(3',4'-difenilciclopenten-2',5'-diona)-1',61-metano[60]fullereno] (188).

Una disolución de 2-diazo-4,5-difenilciclopenten-1,3-diona (**185**) (120 mg, 0,437 mmol) y C₆₀ (155 mg, 0,215 mmol) en 10 mL de *o*-diclorobenceno se calienta a 80 °C durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se elimina el disolvente a presión reducida y el residuo sólido resultante se purifica mediante cromatografía en columna sobre sílica gel, empleando ciclohexano/tolueno (10/1) como eluyente.



Rdto.: 21% (45 % basado en C₆₀ recuperado).

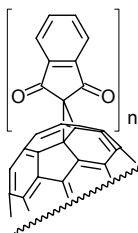
IRTF (KBr): 1704, 1677, 1462, 1374, 1346, 1266, 1236, 1143, 1078, 737, 729, 710, 691, 526 cm⁻¹.

^1H -RMN (300 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ 1/1), δ : 7,66-7,62 (m, 2H, ArH); 7,51-7,42 (m, 4H, ArH); 7,28-7,21 (m, 4H, ArH).

^{13}C -RMN (75 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ 1/1), δ : 193,1 (CO); 192,6 (CO); 152,1; 145,2; 145,0; 144,9; 144,8; 144,7; 144,6; 144,5; 143,9; 143,7; 143,2; 143,0; 142,9; 142,2; 141,5; 141,4; 141,0; 133,9; 131,5; 130,5; 130,4; 130,3; 130,2; 129,0; 128,6; 128,5; 128,2; 127,3; 127,2; 127,1; 125,3; 77,2 ($\text{Csp}^3\text{-C}_{60}$); 67,4 (C puente).

Espiro[1'(2',7'-indandiona)-1',61-metano[60]fullereno] (189a).

Una disolución de 2-diazo-1,3-indandiona (**186**) (478 mg, 0,27 mmol) y C_{60} (100 mg, 0,138 mmol) en *o*-diclorobenceno (10 mL) se calienta a reflujo bajo atmósfera de argón. Transcurridas 4 horas, se elimina el disolvente a presión reducida y el residuo resultante se purifica mediante cromatografía en columna de sílica gel, empleando ciclohexano/tolueno (1/1) como eluyente. Se recupera en primer lugar el C_{60} sin reaccionar, seguido del producto de monoaddición y, por último, del bisadducto. Posteriormente, los productos obtenidos se lavan dos veces con hexano, metanol y éter dietílico.



Espiro[1'(2',7'-indandiona)-1',61-metano[60]fullereno] (189a, $n = 1$).

Rdto.: 43% (62 % basado en C_{60} recuperado).

IRTF (KBr): 1712, 1515, 1503, 1264, 1228, 744, 711, 698, 526 cm^{-1} .

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 8,24-8,21 (m, 2H, ArH, AA'XX'); 8,04-8,01 (m, 2H, ArH, AA'XX').

^{13}C -RMN (125 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ 1/1), δ : 191,0 (CO); 145,1; 144,9; 144,7; 144,6; 144,5; 144,4; 143,8; 143,6; 143,0; 142,9 (2C); 142,1; 141,7; 141,5; 141,4; 140,9; 135,8; 123,3; 74,1 ($\text{Csp}^3\text{-C}_{60}$); 64,4 (C puente).

EM (FAB⁺) m/z : 864 (M^+ , 55), 720 (C_{60} , 80).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 660 (2,36), 510 (3,12), 432 (3,34), 338 (4,64), 290 (4,70) nm.

Bis[1'-(2',7'-indandiona)]-1',61-metano[60]fullerenos (189b, n = 2).

Rdto.: 10% (13 % basado en C₆₀ recuperado).

IRTF (KBr): 1716, 1593, 1458, 1378, 1350, 1323, 1231, 1044, 939, 792, 780, 755, 740, 722, 698, 525 cm⁻¹.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 8,24-8,13 (m, 4H, ArH, AA'XX'); 8,04-7,98 (m, 4H, ArH, AA'XX').

EM (MALDI) *m/z* : 1009 (M⁺, 100), 864 (monoadducto, 16).

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (log ε): 482 (4,64), 428 (4,58), 314 (5,86), 282 (5,95), 250 (5,97) nm.

1.4.5.3.- Reacción retro-Bingel vía química.

Una mezcla de Mg en polvo (71 mg, 2,89 mmol) y HgBr₂ (100 mg, 0,29 mmol) en 32 mL de THF anhidro se agita durante 30 minutos en un baño de ultrasonidos. Transcurrido este tiempo, el THF es reemplazado por otros 32 mL recién destilados. Se añade el monoadducto de C₆₀ (**189a**) (100 mg, 0,116 mmol) y la mezcla se continúa agitando en el baño de ultrasonidos durante otros 30 minutos. A continuación, la reacción se calienta a reflujo durante 3 días. El crudo de reacción se vierte sobre una columna cromatográfica y se eluye con una mezcla ciclohexano/tolueno (1/1). Se recuperan 70 mg de C₆₀, 6 mg del monoadducto de partida y otros 8 mg de un material no identificado, que se eluye entre el C₆₀ y el monoadducto de partida.

Rdto.: 84% (C₆₀ recuperado).

*Capítulo 2: Síntesis de Díadas Dador- π -Aceptor derivadas de
TTFs π -extendidos con propiedades de ONL*

2.1. Introducción

El intenso esfuerzo que se está dedicando en este momento a los materiales moleculares, se justifica por las múltiples aplicaciones posibles para estas nuevas estructuras (Figura 103).

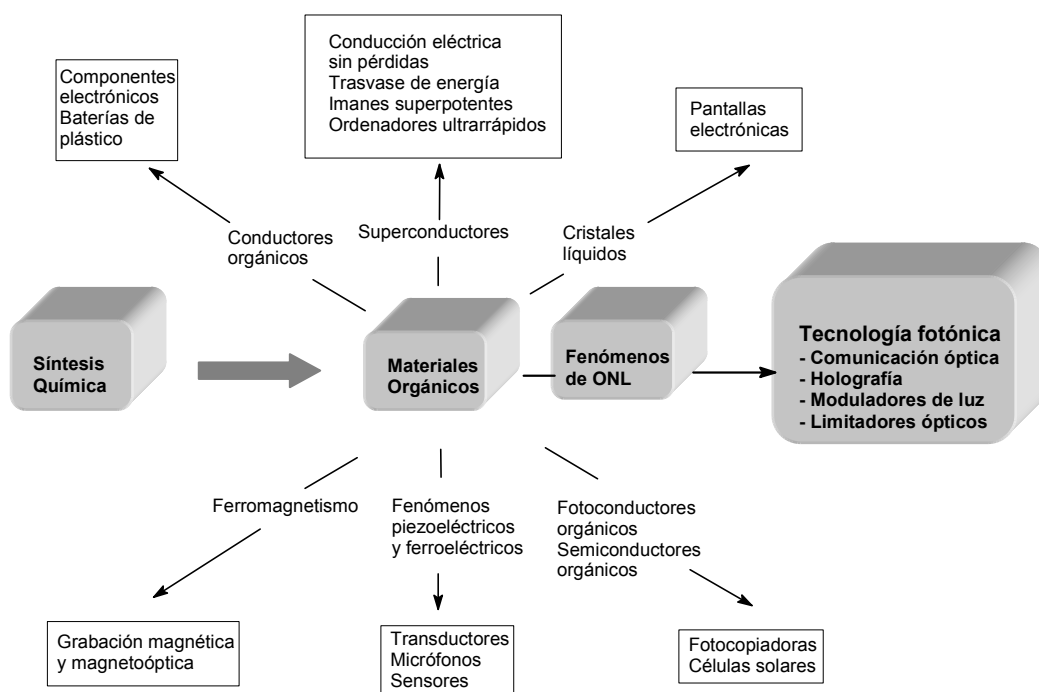


Figura 103. Aplicaciones de los materiales moleculares orgánicos.

En particular, durante la última década se ha producido un desarrollo espectacular en la actividad multidisciplinar de aquellos materiales que exhiben un comportamiento óptico no lineal.^{7,282}

El estudio de la óptica no lineal (ONL) tiene su origen en 1875, cuando Kerr observó un cambio en el índice de refracción del CS₂ por acción de un campo eléctrico; pero es con el descubrimiento del láser en 1960 y, como consecuencia, con la disponibilidad de luz monocromática de alta intensidad, cuando comenzó el desarrollo de la ONL, debido fundamentalmente a sus potenciales aplicaciones en la tecnología fotónica.^{8,283} En ésta, son fotones en lugar de electrones, los que se utilizan para adquirir, almacenar, transmitir y procesar información. Las ventajas de este procesamiento óptico frente al electrónico son fundamentalmente el aumento de la velocidad y la disminución de interferencias.

La importancia que supone esta revolución en la tecnología de la información ha sido reconocida por la academia sueca, mediante la concesión de los premios Nobel de Física y Química del año 2000 a las aportaciones en campos relacionados con la información electrónica (véase la página web de la academia sueca: <http://www.nobel.se/announcement/2000/chemistry.html>).

Actualmente, los materiales con propiedades ópticas no lineales han alcanzado gran consideración y tienen ya múltiples aplicaciones en diferentes áreas de la tecnología, tales como la manipulación de señales en la comunicación óptica, dispositivos de alta velocidad, electro-óptica (fotónica) y todo-óptica (fotónica), holografía, moduladores de luz espaciales, así como la conversión de frecuencias para la obtención de láseres de frecuencia variable (oscilador paramétrico óptico). Otra importante aplicación que se está dando a los materiales con propiedades ópticas no lineales, son los limitadores ópticos, que son dispositivos transparentes a intensidades normales de luz recibida, y que disminuyen la transmisión cuando el haz de luz incidente es muy intenso. Los limitadores ópticos ya han encontrado aplicación como protectores del ojo humano frente a fuentes de luz de alta intensidad.²⁸⁴

282. Para revisiones recientes de ONL, véase: (a) T. Verbiest, S. Houbrechts, M. Kauranen, K. Clays, A. Persoons, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 2175; (b) S. R. Marder, B. Kippelen, A. K. Jen, N. Peyghambarian, *Nature*, **1997**, 388, 845.

283. (a) B. Clymer, Jr. Collins, *S. A. Opt. Eng.*, **1985**, 24, 74; (b) B. H. Cumpston, S. P. Ananthavel, S. Barlow, D. L. Dyer, J. E. Ehrlich, L. L. Erskine, A. A. Heikal, S. M. Kuebler, I.-Y. Sandy Lee, D. McCord-Maughon, J. Qin, H. Röckel, M. Rumi, X.-L. Wu, S. R. Marder, J. W. Perry, *Nature*, **1999**, 398, 51.

284. P. J. Hagon, T. Xia, A. A. Said, T. H. Wei, E. W. Von Stryland, *J. Nonlin. Opt. Phys.*, **1997**, 2, 483.

La posibilidad de producir componentes electrónicos constituidos por moléculas orgánicas individuales permitirá, no sólo la reducción del tamaño de los ordenadores y otros sistemas electrónicos, sino también aumentar la velocidad de transmisión de la información, lo que constituirá una de las características que marcarán la diferencia en la sociedad del tercer milenio.

En este sentido, las moléculas orgánicas son de gran utilidad ya que han demostrado respuestas ONL más rápidas y mejores que la mayoría de los cristales inorgánicos. Además, gracias a la versatilidad de la síntesis orgánica, las propiedades ópticas no lineales pueden modularse dependiendo de la aplicación deseada. Estos cromóforos se han incorporado ya en una gran variedad de estructuras macroscópicas, como son cristales y complejos de inclusión,²⁸⁵ películas de Langmuir-Blodgett²⁸⁶ o polímeros polarizados,²⁸⁷ que están muy próximos a la comercialización, debido a las grandes ventajas que ofrece su aplicación.²⁸⁸

Con el fin de potenciar la obtención de materiales cada vez más adecuados, los últimos esfuerzos en la investigación se han dirigido hacia la optimización de otros parámetros como son la estabilidad térmica y química o las pérdidas ópticas.²⁸⁹

Nuevas aproximaciones en el diseño y síntesis de moléculas con eficientes respuestas ONL emergen continuamente. A lo largo de los Antecedentes revisaremos algunas de las modificaciones más significativas en óptica no lineal de moléculas orgánicas y canalizaremos la atención, especialmente, en los anillos de 1,3-ditio y la molécula de TTF que, debido a sus propiedades dadoras de

-
285. (a) J. L. Oudar, R. Hierle, *J. Appl. Phys.*, **1977**, 48, 2699; (b) J. Zyss, D. S. Chemla, J. F. Nicoud, *J. Chem. Phys.*, **1981**, 74, 4800; (c) I. Weissbuch, M. Lahav, L. Leiserowitz, G. R. Meredith, H. Vanderzeele, *Chem. Mater.*, **1989**, 1, 114; (d) J. Perry, S. R. Marder, K. J. Perry, E. T. Sleva, C. Yakymyshyn, K. R. Steward, E. P. Boden, *Proc. SPIE*, **1991**, 302, 1560; (e) S. R. Marder, J. E. Sohn, G. D. Stucky, *Materials for Nonlinear Optics: Chemical Perspective*, ACS Symp. Series 455, American Chemical Society Washington, **1991**; (f) R. A. Hann, D. Bloor, *Organic Materials for Nonlinear Optics*, Society of Chemistry, London, **1989-1992**; (g) J. Messier, F. Kazjar, P. Prasad, D. Ulrich, *Nonlinear Optical Effects in Organic Polymers*, Kluwer: Dordrecht, **1991**; (h) K. R. Stewart, *Photonics Spectra*, **1994**, 28, 104.
286. (a) P. Hodge, Z. Ali-Adib, D. West, T. A. King, *Macromolecules*, **1993**, 26, 1789; (b) G. J. Ashwell, P. D. Jackson, W. A. Crossland, *Nature*, **1994**, 368, 438; (c) G. J. Ashwell, G. Jefferies, E. J. C. Dawnay, A. P. Kuczynski, D. E. Lynch, G. Yu, D. G. Bucknall, *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5, 975.
287. P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley, New York, **1991**.
288. (a) S. R. Marder, J. W. Perry, *Science*, **1994**, 263, 1706; (b) R. F. Service, *Science*, **1995**, 267, 1921.
289. D. M. Burland, R. D. Miller, C. A. Walsh, *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 31.

electrones han encontrado, también, aplicación en la búsqueda de propiedades de ONL.

2.2. Antecedentes

2.2.1.- ORIGEN DE LA ONL EN MATERIALES MOLECULARES.

A pesar de que una detallada exposición matemática sobre la naturaleza y origen de los efectos de ONL caería fuera del objetivo de este trabajo, sí resulta conveniente dar una breve explicación desde la perspectiva de un químico.

Los procesos de ONL tienen lugar cuando un medio es sometido a un pulso de luz intensa, como el que proviene de un láser de alta energía. El fuerte campo eléctrico oscilante del láser genera una polarización no lineal, apareciendo como consecuencia una respuesta no lineal del medio. Los procesos de ONL pueden ser considerados como un fenómeno dieléctrico. Cuando una onda electromagnética incide sobre un material dieléctrico, éste se polariza, es decir, la propagación de la onda a través del medio hace vibrar a los electrones de las capas externas, produciendo una redistribución de cargas en su interior en dirección contraria al campo eléctrico aplicado. Si dicho campo es muy pequeño en comparación con los campos que mantienen a los electrones dentro de la molécula, la polarización p generada es directamente proporcional al campo eléctrico aplicado, apareciendo así una respuesta lineal:

$$p = \mu + \alpha E$$

siendo μ el momento dipolar intrínseco, α la polarizabilidad lineal y E el campo eléctrico de la onda incidente.

Por otro lado, cuando se utiliza luz procedente de fuentes láser, con potencias de hasta GW/cm^2 , actúan sobre la molécula campos comparables a los internos, desapareciendo la proporcionalidad entre la polarizabilidad del medio y el campo eléctrico, por lo que es necesario introducir términos de orden superior. Microscópicamente, dicha no-linealidad se expresa mediante una ecuación que desarrolla el momento dipolar de una molécula en función de potencias crecientes del campo eléctrico incidente:

$$p = \mu + \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots$$

donde μ es el momento dipolar permanente de la molécula, α la polarizabilidad lineal o de primer orden, β la hiperpolarizabilidad cuadrática de primer orden o polarizabilidad de segundo orden, γ la hiperpolarizabilidad cúbica de segundo orden o polarizabilidad de tercer orden, etc.²⁹⁰

Generalmente, la polarizabilidad e hiperpolarizabilidad se estudian en disolución, donde el efecto no lineal se genera a escala molecular; cuando se trata de cristales o de fases ordenadas, interviene otro factor más: la susceptibilidad macroscópica.

Así, la polarización macroscópica del medio, P , está definida por la ecuación:

$$P = Np = \chi^{(1)}E$$

donde E es el campo eléctrico a escala macroscópica, N es la densidad de unidades polarizables en el medio y $\chi^{(1)}$ la susceptibilidad lineal o de primer orden del material. La susceptibilidad eléctrica χ está relacionada con el índice de refracción de la siguiente forma:

$$n^2 = 1 + 4\pi\chi$$

siendo, por tanto, responsable de fenómenos ópticos ordinarios como la absorción o reflexión de la luz.

De esta manera, la polarización no lineal a escala macroscópica puede expresarse como:

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots$$

siendo $\chi^{(1)}$ el factor de susceptibilidad lineal del material, $\chi^{(2)}$ el factor de susceptibilidad no lineal de segundo orden, $\chi^{(3)}$ el de tercer orden, etc.²⁸⁷

Los coeficientes $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ representan las respuestas no lineales de segundo y tercer orden del material. $\chi^{(2)}$ es la responsable del efecto Pockels y del doblado de frecuencia o generación del segundo armónico (SHG) y $\chi^{(3)}$ es la responsable del efecto Kerr, del triplicado de frecuencias o generación del tercer armónico (THG).

Naturalmente, existe una relación entre los efectos no lineales a escala macroscópica y microscópica:

$$\chi^{(2)} = Nf\beta$$

$$\chi^{(3)} = Nf\gamma$$

siendo N el número de moléculas por unidad de volumen y f el llamado factor de campo, el cual está relacionado con el entorno molecular. La susceptibilidad, en definitiva, es el parámetro que condiciona la aplicación de estos materiales en la preparación de dispositivos optoelectrónicos. Esto implica que las moléculas

290. U. Keshari, S. P. Korna, N. P. Prasad, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 3525.

interesantes sean aquellas que posean un alto valor de los coeficientes β o γ y que, además, puedan organizarse en un cristal o en algún tipo de fase condensada donde los efectos lineales se sumen. Por otro lado, cabe destacar que tanto las hiperpolarizabilidades como las susceptibilidades dependen de la dirección en que sea emitida la onda incidente.

2.2.2.- TIPOS DE ONL.

Diferentes tipos de moléculas orgánicas con sistemas electrónicos π -deslocalizados pueden presentar buenas respuestas no lineales al ser excitadas ópticamente. Los diferentes tipos de ONL que pueden presentar los materiales son:

1) *ONL de segundo orden*: esta clase de ONL se da en moléculas no centrosimétricas que poseen un sistema de electrones altamente polarizable; no es necesario que la molécula presente un momento dipolar (existen moléculas octupolares con buenos comportamientos de ONL).

2) *ONL de tercer orden*: las moléculas que presentan esta propiedad no necesitan ser no centrosimétricas, pero este tipo de ONL está menos desarrollado que la de segundo orden y no se ha podido establecer una relación directa γ -estructura por ahora, a diferencia de lo que ocurre con β .

A partir de ahora nos referiremos únicamente a procesos de segundo orden, puesto que las estructuras de la presente Memoria se corresponden con ellos.

2.2.3.- UNIDADES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES PARA ONL.

Las magnitudes que nos indican el grado de generación de fenómenos ópticos no lineales, son:

A escala microscópica: aunque las unidades de β son cm^5/esu , frecuentemente se designan en la literatura como esu.²⁸⁷ Igualmente, el producto $\mu\beta$ se designa como esu, si bien $1\text{Debye} = 10^{-18} \text{ esu}\cdot\text{cm}$.

A escala macroscópica: $\chi^{(2)}$ (susceptibilidad no lineal de segundo orden); el dato se suele dar con relación a un compuesto patrón.

Existen diversas técnicas instrumentales para determinar los valores de polarizabilidad de segundo orden. A la hora de comparar resultados aparecen dificultades inherentes a las susceptibilidades no lineales de un material, como son su carácter tensorial y su dependencia con la frecuencia. Cada técnica puede tener acceso a distintas componentes del vector e involucrar diferentes frecuencias. De todas las técnicas desarrolladas en los últimos tiempos, las dos más empleadas, en líneas generales, presentan las siguientes características:

(a) *Generación del segundo armónico inducido por un campo eléctrico (EFISH)*:

Esta técnica permite medir en disolución el valor de β en moléculas no iónicas, que posean un momento dipolar permanente. Consiste en la creación de un campo constante, sometiendo a la disolución a un campo eléctrico estático (de frecuencia nula), de tal forma que se produzca un alineamiento de las moléculas polares y así, romper la centrosimetría del medio isótropo existente en la disolución; se mide, pues, la contribución de β según el eje z.

(b) *Dispersión Hiper-Rayleigh (HRS)*:

Este tipo de dispersión se produce cuando el haz de luz incidente sobre un material induce un dipolo oscilante de doble frecuencia, es decir, dos fotones de frecuencia ω se dispersan en un fotón de frecuencia 2ω . El dispositivo elemental es conceptualmente bastante simple: se envía la radiación fundamental sobre una cubeta y se recupera una parte del segundo armónico dispersado en todas las direcciones. La ventaja de esta técnica sobre la técnica EFISH es que permite medir el valor de β en todo tipo de compuestos, tanto moléculas iónicas como aquellas que no poseen un momento dipolar permanente (moléculas de simetría octupolar).

2.2.4.- MOLÉCULAS ORGÁNICAS PARA ÓPTICA NO LINEAL.

Los materiales utilizados en ONL pueden clasificarse en dos categorías:

(a) Materiales donde la no linealidad es un efecto del material. Este grupo está constituido en su mayoría por sistemas inorgánicos, buenos semiconductores y cristales fotorrefractivos inorgánicos.²⁹¹

(b) Materiales orgánicos, formados por unidades moleculares químicamente enlazadas, que interaccionan en el cristal a través de fuerzas de Van der Waals. Para esta clase de materiales, las propiedades de ONL derivan principalmente de la estructura molecular. Dentro de este grupo se encuentran los cristales y polímeros orgánicos.²⁹²

A través de la labor investigadora realizada durante la última década, se ha observado que moléculas orgánicas con sistemas π -conjugados ofrecen elevadas respuestas de óptica no lineal. Estudios teóricos y experimentales demuestran que pueden obtenerse grandes valores de hiperpolarizabilidad a partir de la combinación de fuertes dadores y aceptores de electrones, situados en los extremos de un sistema conjugado adecuado. Estos son los sistemas denominados “push-pull”. En general, se puede afirmar que los valores obtenidos dependen de la fortaleza de los grupos dador y aceptor, así como de la longitud de la conjugación en el sistema que los une (Figura 104).

291. H. Haug, *Optical Nonlinearities and Instabilities in Semiconductors*, Ed. Academic Press, London, **1988**.

292. P. N. Prasad, D. R. Ulrich, *Nonlinear Optical and Electroactive Polymers*, Ed. Plenum Press, New York, **1988**.

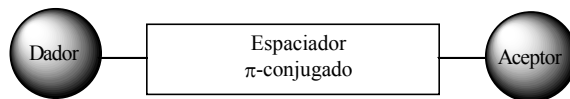


Figura 104. Representación esquemática de un sistema “push-pull”.

Se han podido establecer algunos de los requisitos necesarios para obtener moléculas con altas respuestas de ONL:

- 1.- La molécula debe ser no centrosimétrica.
- 2.- La molécula debe presentar un sistema π deslocalizado sometido, por un lado, a un efecto dador y por otro a un efecto atractor, de tal manera que se asegure una deformación disimétrica de la nube electrónica.²⁹³
- 3.- La diferencia entre el momento dipolar en estado fundamental, μ_g , y del primer estado excitado, μ_e , debe ser lo mayor posible.
- 4.- La fuerza de oscilación f , relativa a la transición entre el nivel fundamental y el primer estado excitado, debe ser también de gran magnitud, dado que β es proporcional a f .
- 5.- Empaquetamiento cristalino no centrosimétrico,²⁹⁴ ya que se comprueba que la susceptibilidad de segundo orden se anula en medios centrosimétricos.

La descripción teórica más simple de un proceso de ONL en moléculas orgánicas fue la propuesta por Oudar y Chemla²⁹⁵ en los años 70, el llamado *modelo de dos niveles*. Según éste, los sistemas D- π -A pueden describirse por una componente dominante de la hiperpolarizabilidad molecular en la dirección de la transferencia de carga. Mediante esta aproximación se diseñaron estructuras con aplicaciones en ONL, basadas simplemente en moléculas aromáticas funcionalizadas asimétricamente en sus extremos con grupos dadores y aceptores de electrones.

De estos primeros estudios se obtuvieron sistemas modelo como *p*-nitroanilina (PNA) y 4-(*N,N'*-dimetilamino)-4'-nitroestilbeno (DANS), que guiaron la preparación de moléculas para ONL durante mucho tiempo y que aún hoy, se emplean como referencia (Figura 105).²⁹⁶

293. C. Adraud, T. Broti, C. García, F. Pellé, P. Goldner, B. Bigot, A. Collect, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 2094.

294. F. Würthner, S. Yao, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39, 1978.

295. J. Oudar, J. Chemla, *J. Chem. Phys.*, **1977**, 66, 2664.

296. D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1984**, 23, 690.

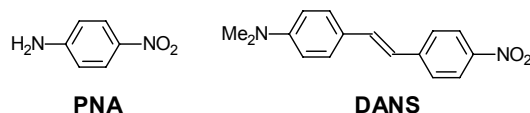


Figura 105. Cromóforos prototipo en ONL (**PNA** y **DANS**).

Sin embargo, la propuesta de Oudar y Chemla fallaba en predecir el comportamiento ONL de estructuras octupolares, algunos compuestos organometálicos y cromóforos no convencionales preparados más recientemente.

Un modelo más novedoso es el propuesto por Marder y *col.*,²⁹⁷ en el que se correlaciona β con el grado de polarización en el estado fundamental. El grado de polarización o, lo que es lo mismo, el grado de separación de cargas en el estado fundamental depende principalmente de la estructura química (por ejemplo, la estructura del sistema π -conjugado o la fortaleza de los grupos dador y aceptor), pero también depende del entorno molecular (por ejemplo, la polaridad del medio).²⁹⁸ En polienos D-A, esta variable se relaciona con un parámetro geométrico, la alternancia en la longitud de enlaces (BLA), que se define como la diferencia media en longitud entre enlaces C-C adyacentes en una cadena poliénica $(CH)_n$. Los polienos con alternancia de enlaces dobles y simples, de longitudes 1,34 y 1,45 Å respectivamente, muestran un alto grado de BLA (+0,11 Å).

Para entender mejor esta correlación, se considera la función de onda del estado fundamental en términos de una combinación lineal de dos estructuras resonantes límite: (1) una forma neutra, caracterizada por una BLA positiva y (2) una forma de cargas separadas, con BLA negativa. Para polienos sustituidos con dadores y aceptores débiles, la forma neutra domina la función de onda del estado fundamental, y la molécula presenta un alto grado de BLA. Con grupos D-A más fuertes, aumenta la contribución de la forma resonante con separación de cargas y decrece el grado de BLA.

Cuando las dos formas resonantes contribuyen igualmente a la estructura del estado fundamental, la molécula carece de BLA, alcanzándose el llamado límite de cianina. Finalmente, si la forma resonante de cargas separadas domina la función de onda del estado elemental, la molécula adquiere una BLA inversa (Figura 106).

297. (a) S. R. Marder, D. Beratan, *Science*, **1991**, 252, 103; (b) C. Gorman, S. R. Marder, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1993**, 90, 11297; (c) F. Meyers, S. R. Marder, B. Pierce, J. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 10703.

298. R. Cammi, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 8834.

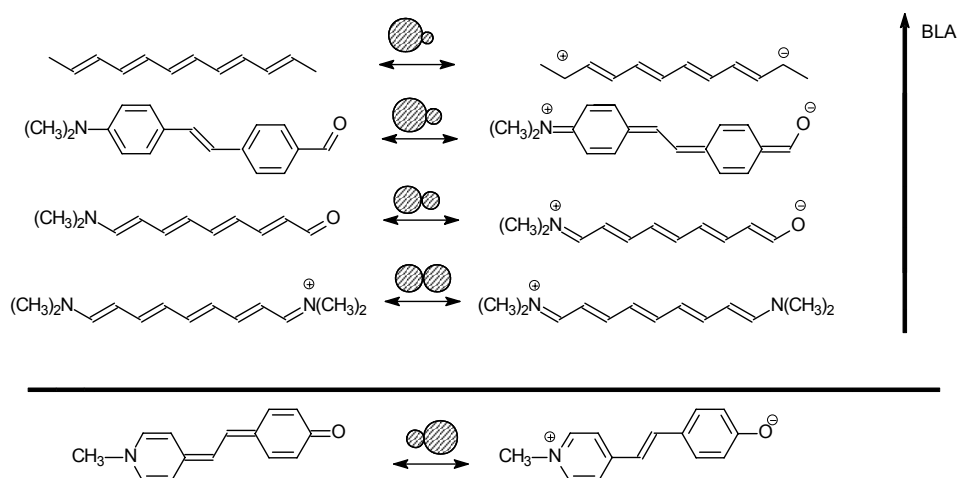


Figura 106. Representación de la variación de BLA en función del tipo de estructura. Los círculos representan la contribución de cada una de las formas resonantes de transferencia de carga al estado fundamental.

Hasta hace poco tiempo, la mayoría de las moléculas examinadas para ONL, tales como estilbenos o difenilpolienos sustituidos con grupos dador y aceptor, presentaban elevados valores de BLA, típicamente mayores de 0,10 Å. Estas moléculas no estaban lo suficientemente polarizadas para presentar un valor de BLA adecuado para maximizar β . Se propuso que el alto valor de BLA observado para estilbenos funcionalizados y moléculas relacionadas, era indicativo de una contribución insuficiente de las formas resonantes con separación de cargas a la configuración del estado fundamental de las moléculas, debido a la pérdida de estabilización aromática en dichas formas,^{297a,b} como veremos a continuación con algunos ejemplos.

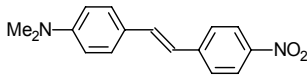
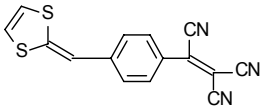
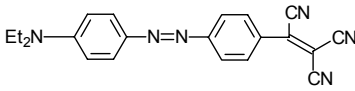
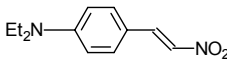
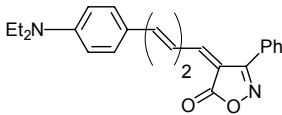
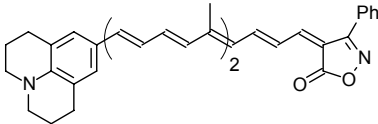
En un principio, todos los esfuerzos por aumentar la hiperpolarizabilidad molecular se centraron en la búsqueda de nuevos grupos dador y aceptor más fuertes y en el aumento de la longitud del sistema espaciador π -electrónico. En este sentido, los primeros puentes conjugados empleados fueron bencenos sustituidos, bifenilos, estilbenos o azoestilbenos.^{299,300}

En la Tabla 22 se muestran ejemplos representativos de las moléculas investigadas.

299. S. R. Marder, L. Cheng, B. Tiemann, A. Friedli, M. Blanchard-Desce, J. Perry, J. Skindhoj, *Science*, **1994**, 263, 511.

300. H. E. Katz, K. D. Singer, J. E. Sohn, C. W. Dirk, L. A. King, H. M. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 6561.

Tabla 22. Polarizabilidades no lineales de segundo orden (β) y momentos dipolares (μ) de DANS y compuestos **190a-e**.

Compuesto	$\beta \cdot 10^{30}$ (esu)	μ (D)	Ref.
 <p>DANS</p>	73	6,6	299
 <p>190a</p>	$\mu\beta = 1200$	300	300
 <p>190b</p>			
 <p>190c</p>	23	10,7	300
 <p>190d</p>	362	8,9	299
 <p>190e</p>	1781	16,0	299

De las estructuras recogidas en la Tabla 22, se observa cómo la incorporación simultánea de grupos dador y aceptor de mayor fortaleza conduce a un efecto aditivo, como por ejemplo en el caso de la molécula **190b**. El grupo funcional azobenceno es muy adecuado para optimizar efectos de transición electrónica,³⁰¹ y ha sido incorporado con éxito en la preparación de polímeros³⁰² o de dendrones multicromofóricos dipolares.³⁰³ En éstos, la hiperpolarizabilidad molecular de

301. S. K. Dayed, S. Ehrenson, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 9113.

302. (a) M. George, S. Das, *Chem. Lett.*, **1999**, 1081; (b) C.-B. Yoon, H.-K. Shim, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 913; (c) D. Bahulayan, K. Sreekumar, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 1425.

303. S. Yokoyama, T. Nakahama, A. Otomo, S. Mashiko, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 3174.

primer orden en un dendrón constituido por 15 unidades cromofóricas, es de 3010×10^{-30} esu, mientras que para el monómero es de 150×10^{-30} esu.³⁰³

En las estructuras **190d** y **190e** se produce una ganancia de aromaticidad en el estado con separación de cargas, debido a la topología del grupo 3-fenil-isoxazolona.²⁹⁹ Así, estas moléculas presentan altos valores de β , para su moderada longitud. En consecuencia, mediante la cuidadosa manipulación de la fuerza de los grupos dador y aceptor, así como la topología del sistema espaciador entre ambos fragmentos, es posible acceder a una gran variedad de compuestos en los que el grado de BLA se modula, pudiéndose obtener valores de β máximos, para una longitud determinada.^{282b}

2.2.4.1.- Tiofeno y otros anillos heteroaromáticos.

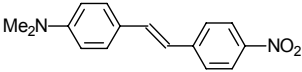
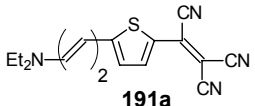
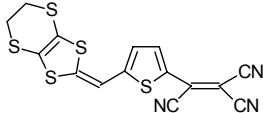
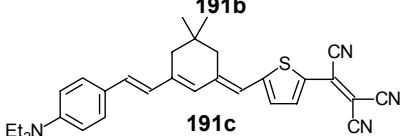
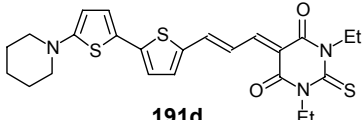
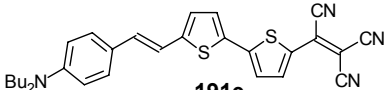
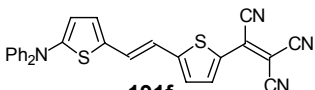
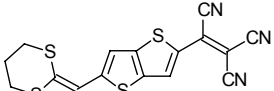
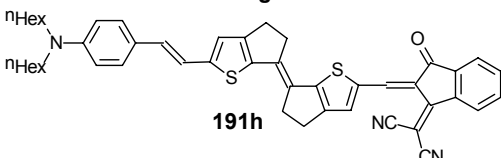
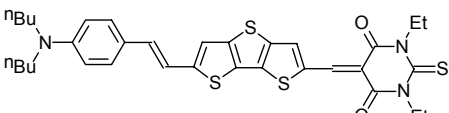
La respuesta ONL de los sistemas aromáticos recogidos en la Tabla 22, está limitada por la pérdida de estabilización que estas estructuras presentan en el estado de cargas separadas. El uso de anillos heteroaromáticos de cinco eslabones, y especialmente el anillo de tiofeno, como fragmentos transmisores de la conjugación, ha permitido solventar este problema.

El tiofeno posee una energía de resonancia inferior a la del benceno,³⁰⁴ y en consecuencia, ofrece una mayor conjugación efectiva en compuestos del tipo D- π -A. En la Tabla 23, se encuentran recogidos algunos ejemplos de estructuras que incorporan este espaciador heteroaromático, junto con su hiperpolarizabilidad y características de absorción electrónica.³⁰⁵

304. G. W. Wheland, *Resonance in Organic Chemistry*, Willey, New York, **1955**.

305. (a) A. K. Jen, V. P. Rao, K. Y. Wong, K. J. Drost, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 90; (b) V. P. Rao, A. K. Jen, K. Y. Wong, K. J. Drost, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34, 1747; (c) V. P. Rao, A. K. Jen, K. Y. Wong, K. J. Drost, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1118; (d) V. P. Rao, Y. M. Cai, A. K. Jen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1689; (e) A. K. Jen, V. P. Rao, K. J. Drost, K. Y. Wong, M. P. Cava, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 2057; (f) C. F. Shu, W. J. Tsai, J. Y. Chen, A. K. Jen, Y. Zhang, T. A. Chen, *Chem. Commun.*, **1996**, 2279; (g) P. V. Bedworth, Y. M. Cai, A. K. Jen, S. R. Marder, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 2242; (h) C. Cai, I. Liakatas, M.-S. Wong, M. Bösch, C. Bosshard, P. Günter, S. Concilio, N. Tirelli, U. W. Suter, *Org. Lett.*, **1999**, 1847; (i) A. K. Jen, Y. M. Cai, P. W. Bedworth, S. R. Marder, *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 132; (j) V. P. Rao, K. Y. Wong, A. K. Jen, K. J. Drost, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 2210; (k) J.-M. Raimundo, P. Blanchard, I. Ledoux-Rak, R. Hierle, L. Michaux, J. Roncali, *Chem. Commun.*, **2000**, 1597; (l) O.-K. Kim, A. Fort, M. Barzoukas, M. Blanchard-Desce, J.-M. Lehn, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 2227.

Tabla 23. Valores de λ_{\max} y propiedades de ONL de derivados de tiofeno.

Compuesto	λ_{\max} (nm)	$\mu\beta \cdot 10^{48}$ (esu)	Ref.
 DANS	424	580	305a
 191a	662	9100	305c
 191b	640	2400	305d
 191c	685	13000	305f
 191d	676	3840	305g
 191e	662	10600	305h
 191f	665	10200	305i
 191g	—	2200	305j
 191h	768	19400	305k
 191i	616	2600	305l

De los cromóforos presentes en la Tabla 23 se pueden extraer algunas conclusiones. Así, se comprueba cómo la sustitución de anillos de benceno por tiofeno provoca un importante aumento en las respuestas ONL de estos compuestos, y ésta es especialmente elevada cuando, junto al tiofeno como espaciador, se da la presencia del grupo tricivanovilo como aceptor (véase por ejemplo, los casos **191c**, **191e** ó **191f**).

La extensión de la conjugación, mediante diferentes espaciadores, también revela un importante aumento en la hiperpolarizabilidad de las moléculas estudiadas.

Las respuestas obtenidas indican que la utilización del tiofeno como sistema separador π -conjugado tiene enormes ventajas con respecto al benceno, incluyéndose mejores respuestas de ONL, mayor solubilidad y facilidad de síntesis.

Por otro lado, también se pone de manifiesto la eficacia de los grupos 1,3-ditiol (que consideraremos más adelante) o 1,3-benzoditiol como dadores de electrones en el diseño de sistemas “push-pull”.³⁰⁶

La estructura **191c** combina dos importantes ventajas, como son, la utilización del anillo de tiofeno y un trieno con configuración *trans* fija, mediante la unidad de 2,2-dimetil-propano, previniendo así la isomerización *cis-trans* que se da en el puente olefinico del fragmento tiofeno-estilbeno de algunas estructuras (**191f**), y que limita su estabilidad a altas temperaturas.³⁰⁷ Además, el desplazamiento batocrómico observado para **191c** indica una mayor eficacia de deslocalización electrónica del fragmento de trieno.

Otras estrategias utilizadas con el fin de aumentar la estabilidad térmica son el empleo de los fragmentos bitiofeno (**191d**, **191e**), tieno-[3,2-b]-tiofeno (**191g**) o ditienotiofenos fusionados (**191i**). En algunas ocasiones, incrementar la estabilidad térmica de estos cromóforos sin comprometer la no-linealidad óptica es complicado. Sin embargo, se ha comprobado que la sustitución del grupo dialquilamino por un dador más débil como el difenilamino conduce a un aumento de hiperpolarizabilidad y de estabilidad térmica, como consecuencia de la eliminación de los protones en α de la unidad amino dadora (**191f**). Estas estructuras se convierten así en candidatos ideales para su incorporación en polímeros de alta temperatura de transición vítrea (T_g), con aplicaciones en el diseño de dispositivos optoelectrónicos.

Es igualmente importante comentar que para estas aplicaciones optoelectrónicas se requiere, además, una elevada transparencia óptica. En este

306. (a) M. Blanchard-Desce, I. Ledoux, J. M. Lehn, J. Malthete, J. Zyss, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 736; (b) F. Meyers, J. L. Brédas, J. Zyss, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 2914.

307. C. R. Moylan, R. J. Twieg, V. Y. Lee, S. A. Swanson, K. M. Betterton, R. D. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 12599.

sentido, es interesante la aplicación de espaciadores que interrumpen parcialmente la conjugación sin disminuir la respuesta ONL del material.³⁰⁸

Más recientemente, se ha propuesto que la naturaleza dadora o aceptora del anillo heterocíclico también juega un papel importante en la respuesta de ONL de sistemas D-A. Así, se han considerado anillos de furano,³⁰⁹ pirrol,³¹⁰ tiazol,³¹¹ pirazol,³¹² o pirano³¹³ como heterociclos π -excedentes y π -deficientes que podrían actuar como dadores y aceptores auxiliares. De este modo, uniendo grupos fuertemente dadores a anillos heteroaromáticos π -excedentes, como el tiofeno, y grupos de gran capacidad aceptora a heterociclos π -deficientes, como el tiazol, podrían obtenerse cromóforos con propiedades de ONL notablemente mejoradas.³¹³

Teniendo esto en cuenta, Shu y col.^{311,314} han sintetizado una serie de cromóforos conteniendo anillos de tiazol como unidad espaciadora, así como los derivados de tiofeno análogos, observando que estos sistemas poseen una elevada estabilidad térmica y buenas respuestas de ONL (Tabla 24).³¹¹

En la Tabla 24 también se recogen algunas de las características de los derivados de 4*H*-pirano **193a,b** sintetizados por Moylan y col.³¹³ Estos cromóforos son térmicamente muy estables y presentan dos niveles de baja energía en el estado excitado que contribuyen, de forma aditiva, al valor de la hiperpolarizabilidad; ésta es una cualidad muy llamativa para aplicaciones de frecuencia doble, en las que se requieren materiales transparentes simultáneamente a dos longitudes de onda diferentes.

308. C. Maertens, C. Detrembleur, P. Dubois, R. Jerome, C. Boutton, A. Persoons, T. Kogej, J. L. Brédas, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 369.

309. B. R. Cho, K. N. Son, S. J. Lee, T. I. Kang, M. S. Han, S. J. Jeon, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 3167.

310. L. Groenendaal, M. J. Bruining, E. H. J. Hendrickx, A. Persoons, J. A. J. M. Vekemans, E. E. Havinga, E. W. Meijer, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 226.

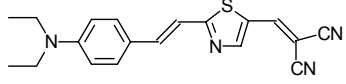
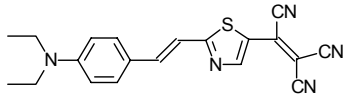
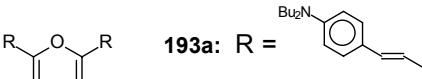
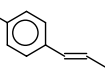
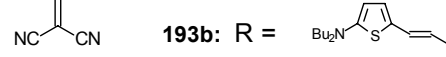
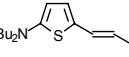
311. Y.-K. Wang, C.-F. Shu, E. M. Breitung, R. J. McMahon, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 1449.

312. J. Barberá, K. Clays, R. Giménez, S. Houbrechts, A. Persoons, J. L. Serrano, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 1725.

313. C. R. Moylan, S. Ermer, S. M. Lovejoy, I.-H. McComb, D. S. Leung, R. Wortmann, P. Krädmer, R. J. Twieg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 12950.

314. E. M. Breitung, C.-F. Shu, R. J. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 1154.

Tabla 24. Valores de λ_{\max} y β de los derivados de tiazol **192a,b** y de 4H-pirano **193a,b**.

Compuesto	λ_{\max} (nm)	$\beta \cdot 10^{30}$ (esu)	Td (°C)
 192a	528	148	262
 192b	628	646	242
 193a: R = 	496	197	348
 193b: R = 	586	215	300

2.2.4.2.- Dadores incorporados como cromóforos en ONL.

Las estructuras de tipo Dador-Aceptor- π -conjugadas (D- π -A) han sido las que han experimentado un mayor desarrollo en la búsqueda de compuestos que posean eficientes respuestas ONL. En este sentido, numerosos tipos de cromóforos han sido investigados en los últimos años.

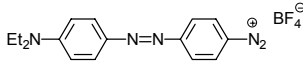
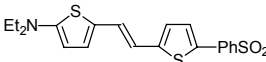
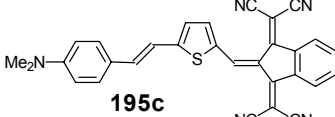
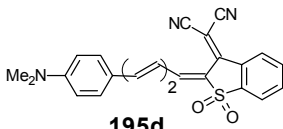
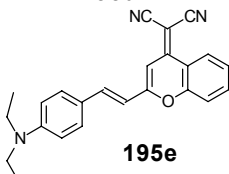
Las subunidades con carácter dador de electrones son muy variadas, pero dentro de éstas, los grupos probablemente más empleados sean aminas sustituidas³¹⁵ o el constituido por un anillo de 1,3-ditio, como hemos visto en los ejemplos recogidos anteriormente. Boldt y col.³¹⁶ han utilizado grupos de otra naturaleza, como guanidilio y fosforaniminilo, apoyándose en el hecho de que un aumento de la basicidad conduce a grupos de mayor capacidad dadora. Pero, recientemente, las estructuras que han despertado un interés más considerable son compuestos organometálicos con propiedades de ONL.^{7c,282a,317}

315. (a) S. Beckmann, K.-H. Etzbach, P. Krämer, K. Lukaszuk, R. Matschiner, A. J. Schmidt, P. Schuhmacher, R. Sens, G. Seybold, R. Wortmann, F. Würthner, *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 536; (b) S. Thayumanavan, J. Mendez, S. R. Marder, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 4289; (c) K. D. Belfield, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, K. J. Schafer, R. A. Negres, *Org. Lett.*, **1999**, *1*, 1575.
316. P. Boldt, T. Eisentraiger, C. Glamia, J. Göldenitz, P. Krämer, R. Matschiner, J. Rase, R. Schwesinger, J. Wichern, R. Wortmann, *Adv. Mater.*, **1996**, *8*, 672.
317. S. R. Marder, *Inorganic Materials*, Ed.: D. W. Bruce, D. O'Hare, Wiley: Chichester, **1996** y referencias allí citadas.

2.2.4.3.- Aceptores incorporados como cromóforos para ONL.

Durante la última década se han estudiado numerosos grupos aceptores y su influencia en los correspondientes valores de la hiperpolarizabilidad (β). Muchos de ellos ya se han recogido a lo largo de estas páginas, siendo los más frecuentes los grupos nitro,³²² carbonilo, di o tricianovinilo.³²³ Además de éstos, diversos autores han estudiado el efecto de otros grupos aceptores en sistemas D- π -A; algunos de los más destacados se recogen en la Tabla 25, junto a la respuesta ONL de las diadas que constituyen.³²⁴

Tabla 25. Valores de β para los derivados **195a-e** con distintos aceptores.

Compuesto	$\mu\beta \cdot 10^{48}$ (esu)	Ref.
 195a	$\beta = 1340 \cdot 10^{-30}$ esu	324a
 195b	2169	324c
 195c	6144	324g
 195d	10500	324h
 195e	1720	324i

322. I. Liakatas, M. S. Wong, V. Gramlich, C. Bosshard, P. Günter, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 777.

323. X. Wu, J. Wu, Y. Liu, A. K.-Y. Jen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 472.

324. (a) S. Kang, Y. M. Jeon, K. Kim, S. Houbrechts, E. Hendrickx, A. Persoons, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 635; (b) A. Ullman, C. S. Willand, W. Kohler, D. S. Robello, D. J. Williams, L. Handley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 7083; (c) S. Chou, D. Sun, H. Lin, P. Yang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**, 1045; (d) S. Chou, D. Sun, J. Huang, P. Yang, H. Lin, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 7279; (e) S.-S. P. Chou, G.-T. Hsu, H.-C. Lin, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 2157; (f) P. Chou, C. Shen, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 6407; (g) S. Sun, C. Zhang, L. Dalton, S. Garner, A. Chen, W. Steier, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 2539; (h) M. Alheim, M. Barzoukas, P. Bedworth, M. Blanchard-Desce, A. Fort, Z. Hu, S. R. Marder, J. Perry, C. Runser, M. Staehelin, B. Zysset, *Science*, **1996**, *271*, 335; (i) A. K.-Y. Jen, Y. L. Zheng, S. Liu, K. J. Drost, Y. Zhang, L. R. Dalton, *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 452.

En estos sistemas se comprueba cómo la respuesta ONL mejora a consecuencia de parámetros como: asimetría de carga (**195a**) o extensión de la conjugación (**195c**, **195d** ó **195e**), mejorando, también, la estabilidad térmica (**195d**).

No obstante, la optimización de hiperpolarizabilidades es un campo abierto y no dejan de surgir posibilidades como la presentada por Ratner y col.,³²⁵ en la que se demuestra que la respuesta de ONL en sistemas π -conjugados puede ser modulada variando el ángulo diedro de giro alrededor de un doble enlace clave. Las estructuras calculadas son quinopiranos sustituidos y merocianinas para las cuales los valores de $\mu\beta$ resultan ser extraordinariamente elevados (Figura 108).

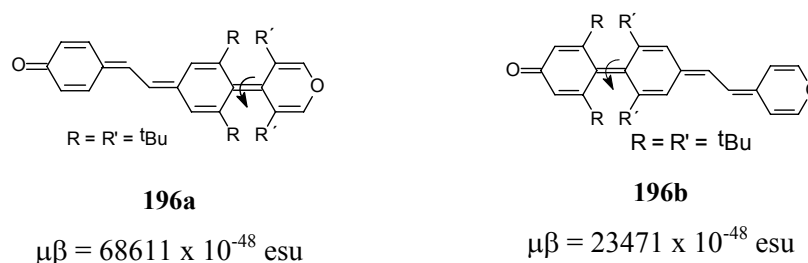


Figura 108. Valores de $\mu\beta$ de cromóforos TICTOID (twisted intramolecular charge transfer chromophores).

2.2.4.4.- Cromóforos orgánicos no convencionales.

2.2.4.4.1.- Moléculas Octupolares.

Los cromóforos de simetría octupolar son moléculas no polares que combinan propiedades ópticas no lineales de segundo orden con la cancelación estricta de todas sus magnitudes vectoriales (incluido el momento dipolar).

Las ventajas que distinguen a estas estructuras son, principalmente, la facilidad de cristalización no centrosimétrica, sin formación de agregados,²⁹³ y una mejor correlación transparencia óptica vs eficiencia en la respuesta ONL.

Desde su introducción por Zyss y col.³²⁶ en el campo de la ONL han sido evaluadas un gran número de estructuras octupolares.³²⁷ Sirvan de ejemplo las recogidas en la Figura 109 que se han publicado durante este último año.³²⁸

325. I. D. L. Albert, T. J. Marks, M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 11174.

326. (a) J. Zyss, I. Ledoux, *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 77; (b) J. Zyss, *Nonlinear Opt.*, **1991**, *1*, 3; (c) J. Zyss, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 6583.

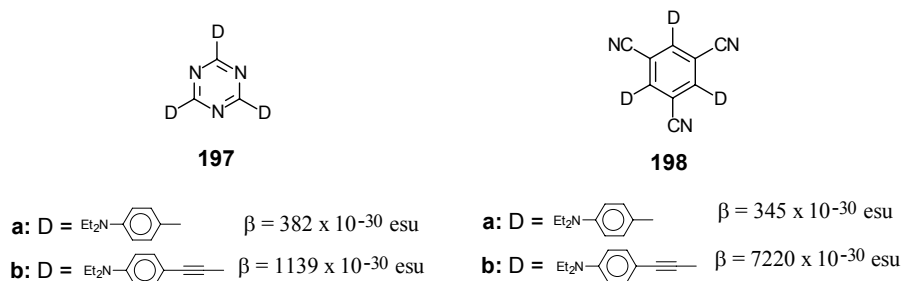


Figura 109. Respuesta ONL en Moléculas Octupolares.

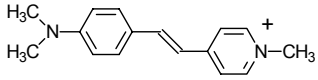
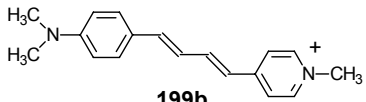
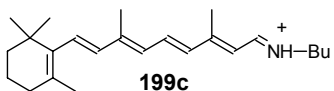
2.2.4.4.2.- Compuestos orgánicos cargados.

El interés en este tipo de estructuras surgió a partir de la observación de grandes respuestas ONL en algunos compuestos iónicos; adicionalmente, variando el contranión se obtenían estructuras cristalinas muy diferentes. Sin embargo, el análisis de este tipo de estructuras estuvo muy limitado hasta que se desarrolló la técnica de HRS. Desde entonces, algunos grupos empezaron a evaluar las no-linealidades de compuestos iónicos. Las diádas que incorporan estilbeno en su estructura³²⁹ (como son por ejemplo los compuestos **199a** y **199b** en la Tabla 26) han sido especialmente estudiadas, por sus altas respuestas ONL y las posibilidades que presentan para la incorporación en estructuras macroscópicas. La estructura **199c** se encuentra constituyendo la proteína bacteriorodopsina, y muestra una

327. (a) T. Verbiest, K. Clays, C. Samyn, J. Wolff, D. Reinhoudt, A. Persoons, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 9320; (b) M. Lequan, C. Branger, J. Simon, T. Thami, E. Chauchard, A. Persoons, *Adv. Mater.*, **1994**, *6*, 851; (c) C. Dhenaut, I. Ledoux, I. D. W. Samuel, J. Zyss, M. Bourgault, H. L. Bozec, *Nature*, **1995**, *374*, 339; (d) C. Lambert, E. Schmälzlin, K. Meerholz, C. Bräuche, *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 512; (e) C. Lambert, G. Nöll, E. Schmälzlin, K. Meerholz, C. Bräuche, *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 2129; (f) W. Lin, Z. Wang, L. Ma, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 11249; (g) T. Renouard, H. Le Bozec, S. Brasselet, I. Ledoux, J. Zyss, *Chem. Commun.*, **1999**, 871; (h) V. R. Thalladi, R. Boese, S. Brasselet, I. Ledoux, J. Zyss, R. K. R. Jetti, G. R. Desiraju, *Chem. Commun.*, **1999**, 1639.
328. J. J. Wolff, F. Siegler, R. Matschiner, R. Wortmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 1436.
329. (a) X.-M. Duan, S. Okada, H. Oikawa, H. Matsuda, H. Nakanishi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1997**, *267*, 89; (b) P. G. Lacroix, K. Nakatani, *Adv. Mater.*, **1997**, *9*, 1105; (c) H. Nerenz, M. Meier, W. Grahn, A. Reisner, E. Schmälzlin, S. Stadler, K. Meerholz, C. Bräochle, P. G. Jones, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, **1998**, 437; (d) T.-R. Cheng, C.-H. Huang, L.-B. Gan, C.-P. Luo, A.-C. Yu, X.-S. Zhao, *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 931; (e) N. Nemoto, J. Abe, F. Miyata, Y. Shirai, Y. Nagase, *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 1193; (f) F. Steybe, F. Effenberger, U. Gubler, C. Bosshard, P. Günter, *Tetrahedron*, **1998**, *54*, 8469; (g) U.-W. Grummt, F. Lehmann, S. Rentsch, J. Hein, M. Helbig, *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, 1419; (h) V. Alain, M. Blanchard-Desce, I. Ledoux, J. Zyss, *Chem. Commun.*, **2000**, 353.

elevada hiperpolarizabilidad debido a la presencia de bases de Schiff protonadas en el cromóforo.³³⁰

Tabla 26. λ_{\max} y $\beta(0)$ para los compuestos orgánicos cargados **199a-c**.

Compuesto	λ_{\max} (nm)	$\beta(0) \cdot 10^{30}$ (esu)	Ref.
 199a	474	363	329a
 199b	492	624	329a
 199c	513	900	330

2.2.4.4.3.- Materiales orgánicos con propiedades de ONL modulables.

El concepto de interruptor molecular ha despertado recientemente un gran interés desde una amplia variedad de perspectivas.³³¹ Un objetivo igualmente importante, pero más realizable de forma inmediata, es la producción de materiales que muestren propiedades electrónicas/fotónicas que puedan ser moduladas por estímulos a niveles molecular y/o macroscópico.

Para una molécula clásica D- π -A, los cambios en la respuesta de ONL ocurrirán bajo una alteración de las propiedades electrónicas de una o de la totalidad de sus unidades individuales funcionales (Figura 110). Para conseguir un pronunciado efecto interruptor la molécula debe ser estable en dos (o más) estados que presenten propiedades ONL muy diferentes. También es necesario una completa reversibilidad y una alta velocidad de conmutación para aplicaciones prácticas.

La mayoría de los estudios sobre interruptores con propiedades de ONL en materiales moleculares, se han dirigido a modular la respuesta de la hiperpolarizabilidad cuadrática (β). En casi todos los estudios realizados se emplea la fotoexcitación para inducir cambios conformacionales,^{332,333} por lo que los

330. E. Hendrickx, A. Vinckier, K. Clays, A. Persoons, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 19672.

331. (a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry-Concepts and Perspectives*. VCH. Weinheim, **1995**;
 (b) M. N. Ward, *Chem. Soc. Rev.*, **1995**, 24, 121.

332. B. J. Coe, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 2464.

materiales marcadamente fotocromicos también poseen respuestas ONL modulables.³³⁴

En la Figura 110 se representan tres tipos de estrategias para modular la respuesta de ONL en moléculas D- π -A dipolares: los tipos I y II implican una reacción redox, mientras que el tipo III consiste en una alteración de la conjugación π en la unidad espaciadora.³³²

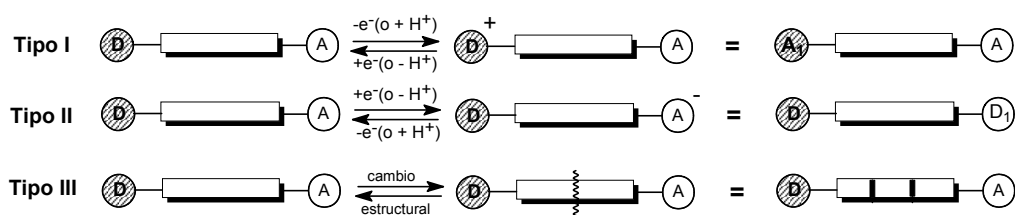


Figura 110. Representación esquemática de las estrategias para modular la respuesta ONL en sistemas dipolares D- π -A.

Entre las estructuras con esta capacidad ONL modulable nos encontramos de nuevo con la estructura **199c**, en la que la protonación induce un cambio conformacional de *cis* a *trans*. Otras estructuras con este tipo de comportamiento son polímeros con grupos azobenceno, derivados de tiofeno que polimerizan por efecto de irradiación luminosa, nitrobenzilpiridinas y complejos de Ru con aminas o tris(2,2'-bipiridina) entre otros.³³²

Un ejemplo muy significativo, en cuanto a la modulación en función de procesos redox, lo podría constituir la molécula de TTF π -extendido ya que mediante su oxidación al correspondiente anión-radical o dicatión, presenta propiedades ópticas muy diferentes que incrementarían su uso potencial en nuevas aplicaciones fotónicas y optoelectrónicas.

El empleo de estas nuevas estrategias explota la diversidad y variabilidad de las propiedades que presentan los materiales moleculares, y, dado que actualmente se dispone de un gran número de moléculas activas en ONL, incrementa la capacidad de los materiales orgánicos moleculares para futuras tecnologías ONL.

333. B. J. Coe, S. Houbrechts, I. Asselberghs, A. Persoons, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, *38*, 366.

334. J. A. Delaire, K. Nakatani, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1817.

2.2.4.4.- Otros cromóforos no clásicos para ONL.

Recientemente, se han desarrollado diferentes tipos de cromóforos no clásicos, en los que el valor de β ya no se modula de forma exclusiva por el grado de asimetría de carga generado unidireccionalmente en el sistema π -conjugado. Estos sistemas presentan en general buenas estabilidades térmicas, alta transparencia, mejor orden orientacional de sus moléculas y respuestas ONL superiores a los correspondientes sistemas clásicos.

En general se pueden dividir en cuatro categorías: asociaciones cromofóricas multidipolares (A, Figura 111), cromóforos D- π -A múltiples (B), cromóforos dipolares en zig-zag (C) y cromóforos no conjugados (D) (Figura 111).³³⁵

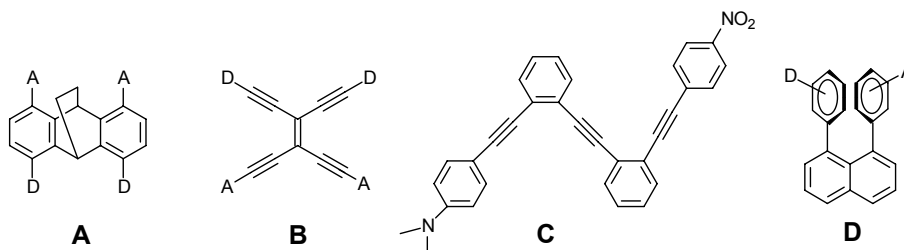


Figura 111. Estrategias en el diseño de cromóforos no clásicos para ONL.

Dentro de esta clase de estructuras más novedosas, una aproximación muy elegante es la síntesis de calixarenos que combinan 4 cromóforos lineales en su estructura. Estos muestran un valor para el producto $\mu\beta$ de $1165 \cdot 10^{-48}$ esu, aproximadamente 2,5 veces el valor correspondiente por cromóforo.³³⁶

Persoons y col.³³⁷ han preparado, también, sistemas D-A en los que se rompe la conjugación directa, utilizando una transferencia de carga bidimensional (Figura 112).

335. M. S. Wong, C. Bosshard, F. Pan, P. Günter, *Adv. Mater.*, **1996**, 8, 677.

336. (a) P. J. A. Kenis, E. G. Kerver, B. H. M. Snellink-Rüel, G. J. Van Hummel, S. Harkema, M. C. Flipse, R. H. Woudenberg, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *Eur. J. Org. Chem.*, **1998**, 1089; (b) P. A. Kenis, O. F. J. Noordam, S. Houbrechts, G. J. Van Hummel, S. Harkema, F. C. J. M. Van Veggel, K. Clays, J. F. J. Ergbersen, A. Persoons, N. F. Van Hulst, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 7875.

337. (a) H.-J. Deussen, E. Hendrickx, C. Boutton, C. Krog, K. Clays, K. Beckgaard, A. Persoons, T. Bjornholm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 6841; (b) H.-J. Deussen, C. Boutton, N. Thorup, T. Geisler, E. Hendrickx, K. Beckgaard, A. Persoons, T. Bjornholm, *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 240.

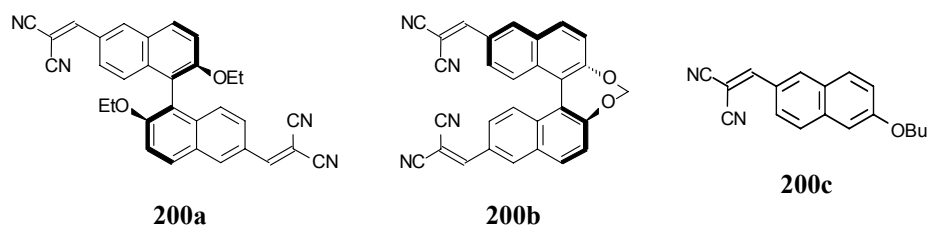


Figura 112. Asociaciones cromofóricas multidipolares.

Los valores de β para estos compuestos están recogidos en la siguiente tabla:

Tabla 27. Valores de β y λ_{\max} para los compuestos **200a-c**.

Compuesto	$\lambda_{\max}(\text{nm})^a$	$\beta \cdot 10^{30} \text{ esu}^b$
200a	407	135
200b	385	65
200c	394	87

^a En CH_2Cl_2 ; ^b Medido por EFISH en CHCl_3 a $\lambda=1064 \text{ nm}$.

El valor de β para el compuesto **200a** es, aproximadamente, el doble del obtenido para el compuesto **200c**, de tal forma que cada dímero se comporta como dos monómeros aislados, mientras que el compuesto **200b** no se comporta de esta forma, debido a que la geometría que presenta la molécula hace que el par electrónico solitario del oxígeno no se conjugue con el sistema aromático.

Un caso muy curioso lo constituyen los derivados de 7,7-diarilnorbornano **201a-c** sintetizados recientemente (Figura 113).³³⁸

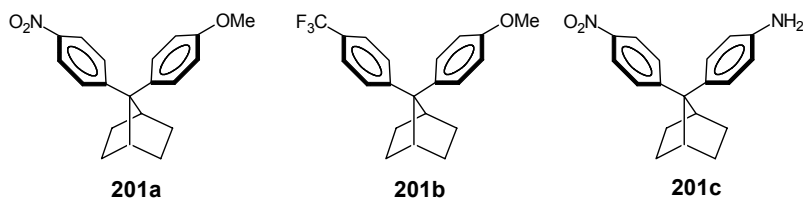


Figura 113. Cromóforos homoconjugados **201a-c**.

338. A. García-Martínez, J. Osio, A. de Fresno, G. Rojo, F. Agulló-López, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 43.

Para **201c** se obtiene una respuesta ONL muy similar a la de la PNA, por lo que se verifican las interacciones homoconjugadas en este tipo de estructuras a través del C_{ipso} .

Otro tipo de cromóforo no convencional son las escuarinas (Figura 114), que adecuadamente funcionalizadas se pueden depositar en forma de monocapas (LB) y presentar elevados valores de β .³³⁹ No obstante, a pesar de los cálculos teóricos realizados sobre este tipo de moléculas, todavía no se ha podido establecer un criterio efectivo que relacione la magnitud de β con parámetros estructurales que reflejen la polarización en el estado fundamental.

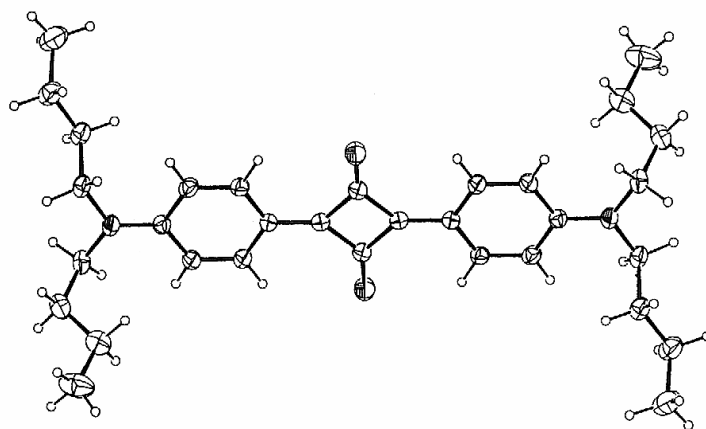


Figura 114. Estructura molecular de 2,4-bis[N,N-dibutilamino]fenil]escuarina.

Finalmente, no podemos dejar de mencionar, al menos, los sistemas que se componen de fragmentos π -deslocalizados bidimensionales, que presentan en su estructura un centro metálico. Estos son ftalocianinas,³⁴⁰ subftalocianinas³⁴¹ y porfirinas³⁴² (Figura 115).

-
339. (a) G. J. Ashwell, D. G. Jefferies, D. G. Hamilton, D. E. Lynn, M. P. S. Roberts, G. J. Bahara, G. R. Brown, *Nature*, **1995**, 375, 385; (b) F. Meyers, C. Chen, S. R. Marder, J. L. Brédas, *Chem. Eur. J.*, **1997**, 3, 530.
340. (a) G. de la Torre, P. Vázquez, F. Agulló-López, T. Torres, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 1671; (b) J. M. Fox, T. J. Katz, S. V. Elshocht, T. Verbiest, M. Kauranen, A. Persoons, T. Thongpanchang, T. Krauss, L. Brus, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 3453.
341. B. del Rey, U. Keller, T. Torres, G. Rojo, F. Agulló-López, S. Nonell, C. Martí, S. Brasselet, I. Ledoux, J. Zyss, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 12808.
342. M. Yeung, A. C. H. Ng, M. G. B. Drew, E. Vorpagel, E. M. Breitung, R. J. McMahon, D. K. P. Ng, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 7143.

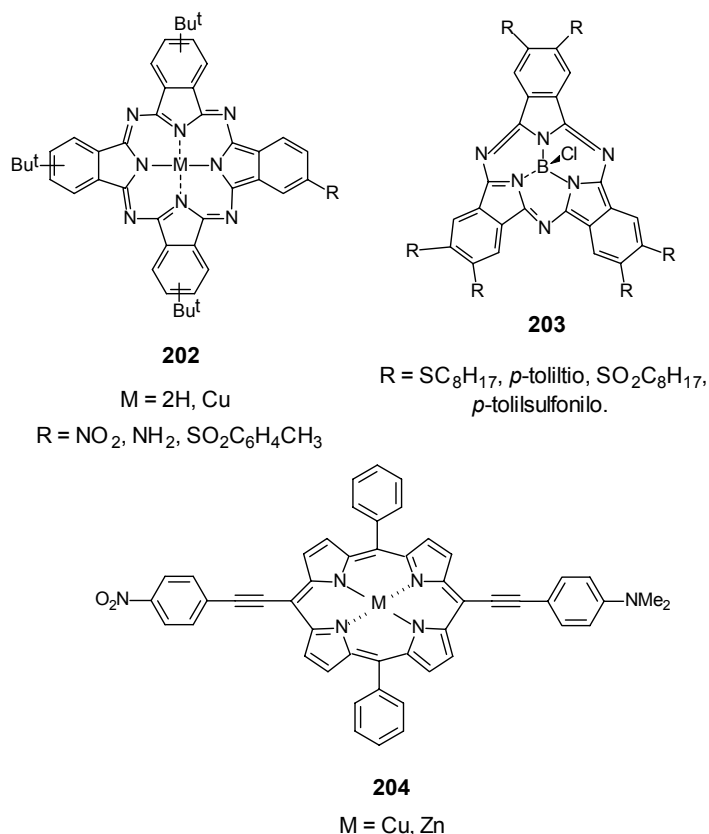


Figura 115. Ftalocianinas(**202**), subftalocianinas (**203**) y porfirinas (**204**) para ONL.

Este tipo de arquitecturas moleculares se caracterizan por una elevada flexibilidad sintética y por la modulación de sus propiedades ópticas mediante variación del metal central, el estado de oxidación, los ligandos axiales o la naturaleza de los sustituyentes periféricos del macrociclo.

Las respuestas ONL que resultan de la modulación de todos estos factores son en general muy buenas, aunque según unas variables u otras, pueden tener un intervalo muy amplio. Por ejemplo, se han formado películas con ftalocianinas^{335a} en las que el valor para $\chi^{(2)}$ es del orden de 2×10^{-8} esu. Las subftalocianinas **203** muestran valores comprendidos en el intervalo de $38\text{-}260 \times 10^{-30}$ esu y las porfirinas tienen valores muy altos en general, especialmente complejadas con Zn. Sin embargo, como ya comentábamos, la inclinación es uno de los factores que reduce la respuesta óptica no lineal en estos materiales, pero aún así, para porfirinas inclinadas el valor de β es de 124×10^{-30} esu, que sigue siendo considerable.

2.2.4.5.- Derivados de 1,3-ditio y TTF en el diseño de cromóforos para ONL.

En la búsqueda de nuevos grupos dadores de electrones, hemos querido considerar la unidad de 1,3-ditio y el TTF en un espacio aparte por sus peculiares características y las implicaciones que de ellas se derivan, como se advierte a lo largo de esta Memoria.

La unidad de 1,3-ditio es bien conocida por sus propiedades dadoras³⁴³ y ha sido ampliamente utilizada en la síntesis de moléculas π -dadoras de la familia del TTF.³⁴⁴ Sin embargo, este sistema ha sido poco estudiado como componente para el diseño de materiales en ONL y existen relativamente pocos ejemplos de cromóforos “push-pull” que contengan el anillo de 1,3-ditio.

El uso de este anillo fue publicado por primera vez por Gompper y *col.*,³⁴⁵ quienes prepararon cromóforos con la unidad de 1,3-ditio como dador y el grupo dicianometileno como aceptor, conectados a través de sistemas quinónicos (Figura 116).

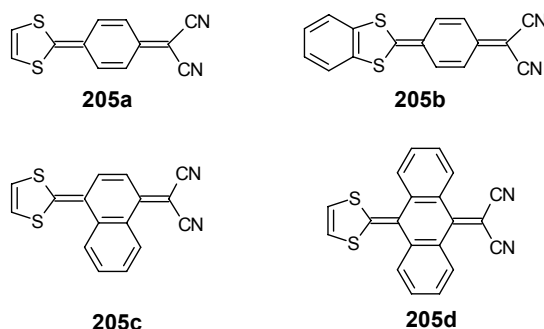


Figura 116. Cromóforos D- π -A preparados con anillos de 1,3-ditio.

Se observó que estos compuestos, fuertemente coloreados, presentaban una banda de absorción en el UV-visible correspondiente a una transferencia de carga intramolecular.

Los cromóforos que contienen unidades quinónicas como espaciadores resultan especialmente interesantes,³⁴⁶ ya que estos sistemas conjugados presentan

343. Revisiones: (a) M. Narita, C. V. Pittman, *Synthesis*, **1976**, 489; (b) A. Krief, *Tetrahedron*, **1986**, 42, 1237; (c) G. Schukat, A. M. Ritcher, E. Fanghänel, *Sulfur Rep.*, **1987**, 7, 155; (d) G. Schukat, E. Fanghänel, *Sulfur Rep.*, **1993**, 13, 254; (e) T. K. Hansen, J. Becher, *Adv. Mater.*, **1993**, 5, 288.

344. J. Garín, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **1995**, 62, 249.

345. R. Gompper, H. U. Wagner, E. Kutter, *Chem. Ber.*, **1968**, 101, 4123.

346. K. Takahashi, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **1986**, 44, 806.

marcados efectos electrónicos “push-pull”, que inducen elevados momentos dipolares en la molécula, así como buenas respuestas en ONL.³⁴⁷

Así, Otsubo y *col.* han descrito una serie de nuevos sistemas utilizando como espaciadores estructuras heteroquinónicas³⁴⁸ que, además de favorecer interacciones *intra* e *intermoleculares* por la presencia del heteroátomo, permiten construir sistemas conjugados extendidos (Figura 117).

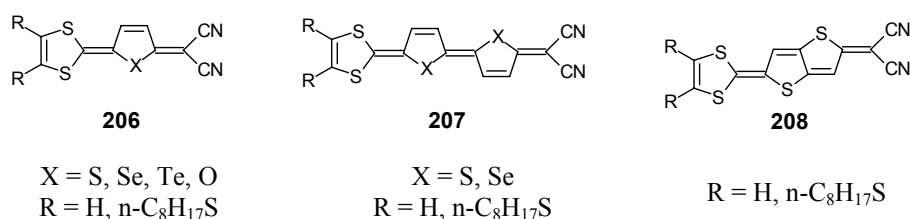


Figura 117. Sistemas D- π -A con estructura heteroquinónica.

El mismo grupo de investigación ha sintetizado sistemas “push-pull” diquinónicos con el grupo dicianometileno como aceptor (**209**), que muestran bandas de transferencia de carga intramolecular muy intensas en la región del IR cercano, así como un elevado carácter dipolar (Figura 118).³⁴⁹

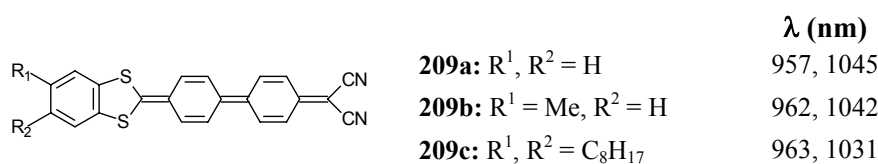


Figura 118. Sistemas diquinónicos **209a-c**.

Al aumentar la polaridad del disolvente, se observa un fuerte efecto solvatoocrómico negativo, que pone de manifiesto una contribución importante de las formas zwitteriónicas en estos sistemas (Figura 119).

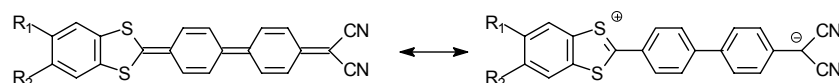


Figura 119. Formas resonantes para **209a-c**.

347. (a) S. J. Lalama, K. D. Singer, A. F. Garito, K. N. Desai, *Appl. Phys. Lett.*, **1981**, 39, 940; (b) S. R. Marder, D. N. Beratan, L. T. Cheng, *Science*, **1991**, 252, 103; (c) H. Higuchi, T. Nakayama, K. Shimizu, H. Koyama, J. Ojima, T. Wada, H. Sasabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1995**, 68, 2363.

348. S. Inoue, S. Mikami, Y. Aso, Y. Otsubo, T. Wada, H. Sasabe, *Synth. Met.*, **1997**, 84, 395.

349. S. Inoue, Y. Aso, T. Otsubo, *Chem. Commun.*, **1997**, 1105.

En la línea de estos trabajos, nuestro grupo de investigación, en colaboración con el grupo del Prof. M. R. Bryce de la Universidad de Durham (UK), ha sintetizado los nuevos compuestos D- π -A, **210** y **211**, introduciendo de nuevo la unidad de 1,3-ditiol como dador y los grupos dicianometileno y cianoimino como aceptores³⁵⁰ (Tabla 28).

Tabla 28. Absorción UV-visible para los compuestos **210-211**.

Compuesto	λ_{max} (nm) ^a
210a: R = SMe	545
210b: R = Me	572
210c: R = (SCH ₂) ₂	550
210d: R = H	542
211a: R = SMe	542
211b: R = Me	566
211c: R = (SCH ₂) ₂	558
211d: R = H	543

^a En CH₂Cl₂.

Los espectros UV-visible muestran una banda con un marcado efecto solvatocrómico que implica un proceso de transferencia de carga desde el fragmento dador de 1,3-ditiol, al aceptor. Las bandas de transferencia de carga de los compuestos **211a-d** están ligeramente desplazadas hipsocrómicamente con respecto a los compuestos **210a-d**, debido a la mayor capacidad aceptora del grupo dicianometileno frente al cianoimino. La posición de esta banda también es sensible a variaciones en la sustitución en el anillo de 1,3-ditiol, observándose un desplazamiento batocrómico de la banda para el compuesto **210b**, debido a la mayor fortaleza dadora del grupo dimetil-1,3-ditiol.

La espectroscopía ultrarrápida con resolución temporal revela que el estado excitado obtenido por fotólisis de estos compuestos tiene un tiempo de vida media de 170-400 ps, el cual presenta una acusada dependencia respecto a la polaridad del disolvente.

350. A. S. Batsanov, M. R. Bryce, M. A. Coffin, A. Green, R. E. Hester, J. A. K. Howard, I. K. Lednev, N. Martín, A. J. Moore, J. N. Moore, E. Ortí, L. Sánchez, M. Savirón, P. M. Viruela, R. Viruela, T. Ye, *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 2580.

La estructura cristalina obtenida por difracción de rayos-X del compuesto **210b** revela que estas moléculas están fuertemente distorsionadas de la planaridad, con el anillo central de antracenodiilideno en una conformación de tipo bote (Figura 120).

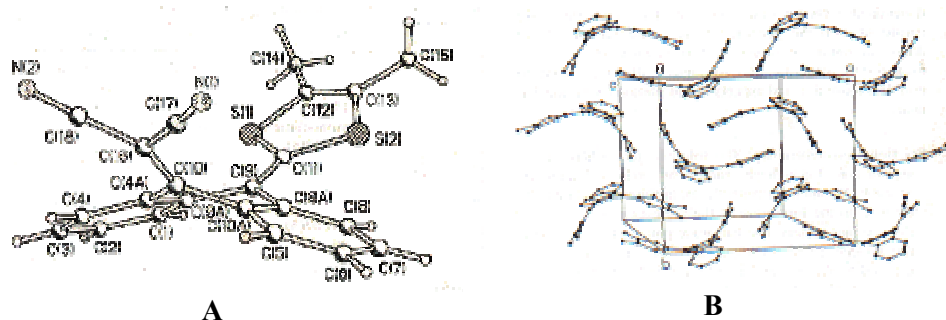


Figura 120. (a) Estructura molecular del compuesto **210b**; (b) Empaquetamiento cristalino en **210b**.

Los grupos de Katz y Jen han empleado una serie de derivados de 1,3-ditiol en cromóforos con anillos de tiofeno y los grupos diciano y tricianovinilo como aceptores (véase el punto 2.2.4.1.).

Lehn y *col.*^{306a,351} también han utilizado la unidad de 1,3-ditiol como fragmento dador en el diseño de sistemas “push-pull” derivados de caroteno (Figura 121).

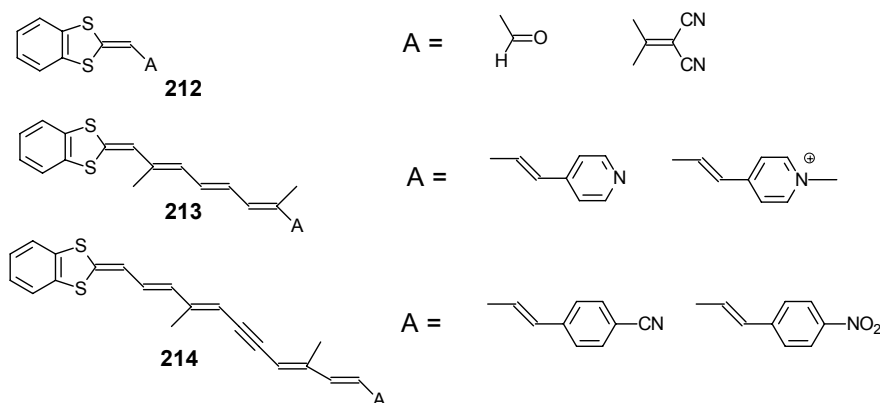
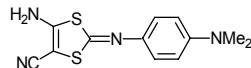

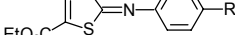



Figura 121. Sistemas “push-pull” basados en unidades de 1,3-ditiol y derivados de caroteno.

351. M. Barzoukas, M. Blanchard-Desce, D. Josse, J. M. Lehn, J. Zyss, *Chem. Phys.*, **1989**, 133, 323.

Baudy-Floc'h y col.³⁵² prepararon una serie de 2-imino-4-amino-1,3-ditioles **215-216**, que presentan enlaces de hidrógeno intermoleculares y unos valores de β similares a PNA o DANS.

Tabla 29. Valores de absorción UV-visible, β y $\mu\beta$ de los compuestos **215-216**.

Compuesto		$\lambda(\text{nm})^a$	$\mu\beta\cdot 10^{48} \text{ esu}^b$	$\beta\cdot 10^{30} \text{ esu}^b$
215		270	2	1,1
216a: R = NMe ₂		359	25	1,8
216b: R = OCH ₃		358	18-21	1,2-1,4
216c: R = CH ₃		255	11-14	10,7-13,6

^a En MeOH; ^b a $\lambda=1,06 \mu\text{m}$

Wegner y col.³⁵³ incorporaron una unidad de benzo-1,3-ditio-2-ilidendicianometileno en el esqueleto de la cadena principal de un polímero, tal y como se recoge en la Figura 122.

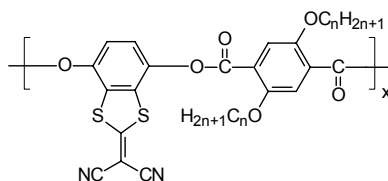


Figura 122. Unidades de 1,3-ditio-2-ilidendicianometileno como precursores poliméricos.

Mediante esta técnica se sintetizaron varios polímeros de cadena rígida y semiflexible, que una vez polarizados, mostraron elevados valores de susceptibilidad de segundo orden y excelentes estabilidades del orden orientacional polar a largo plazo.

Kondo y col.³⁵⁴ utilizaron el anillo de 1,3-ditio-2-ilidendicianometileno en el diseño de sistemas difenilacetilénicos de gran interés para ONL (Figura 123), ya que tienden a adoptar un empaquetamiento no centrosimétrico en el cristal, esencial para la obtención de buenas respuestas en ONL de segundo orden.

352. M. Guillemet, J. M. Raoul, F. Pellé, A. Robert, M. Baudy-Floc'h, *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5, 35.

353. C. S. Kang, C. Heldmann, H. J. Winkelhahn, M. Schulze, D. Neher, G. Wegner, R. Wortmann, C. Glania, P. Krämer, *Macromolecules*, **1994**, 27, 6156.

354. K. Kondo, T. Fujitani, N. Ohmishi, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 429.

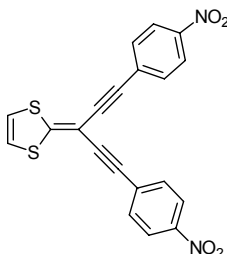


Figura 123. Sistema difenilacetilénico basado en anillos de 1,3-ditioi.

Hasta la fecha, se ha prestado poca atención a la importancia que puede tener la funcionalización del anillo de 1,3-ditioi a la hora de modular el grado de transferencia de carga en sistemas D- π -A. Teniendo esto en cuenta, el grupo de Bryce ha sintetizado una serie de nuevas estructuras que tienen como dadores diversos derivados de 1,3-ditioi, distintos fragmentos π -espaciadores de naturaleza etilénica u oligoetilénica y los grupos dicianometileno y cianoimino como aceptores (Figura 124).³⁵⁵

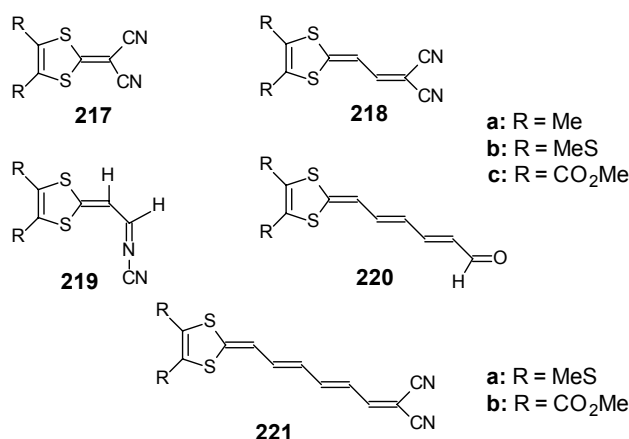


Figura 124. Sistemas D- π -A con 1,3-ditioi y distintos fragmentos espaciadores.

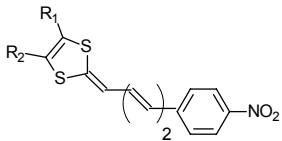
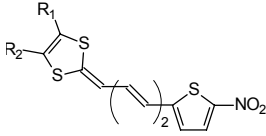
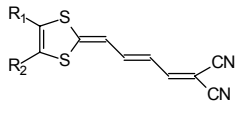
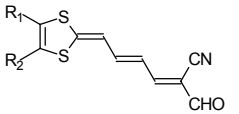
Los espectros de absorción electrónica de los compuestos **217-221** revelan una banda ancha de transferencia de carga intramolecular [$\lambda_{\text{máx}}$ (MeCN) = 354-533 nm] que se desplaza batocrómicamente al aumentar la capacidad dadora del anillo de 1,3-ditioi y la longitud del sistema π -conjugado. En cuanto a las propiedades de

355. A. J. Moore, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, A. Green, J. A. K. Howard, M. A. Mc Kerverey, P. Mc Guigan, I. Ledoux, E. Ortí, R. Viruela, B. Tarbit, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 1173.

ONL, se observan valores moderados de β para los compuestos **218a-c** [$\mu\beta(0)$ 85-112 $\cdot 10^{-48}$ esu], mientras que para los compuestos **221a-b**, con extensión de la conjugación, los valores de β se incrementan hasta $\mu\beta(0)$ 1170 $\cdot 10^{-48}$ esu.

Gorgues y col.³⁵⁶ han sintetizado, del mismo modo, nuevos sistemas “push-pull” poliénicos, incorporando el fragmento 1,3-ditioi diferentemente sustituido como dador y diversos grupos aceptores (Tabla 30).

Tabla 30. Valores de absorción UV-visible, β y $\mu\beta$ de los compuestos que incorporan unidades de 1,3-ditioi como fragmento dador.

Compuesto	λ_{\max}^a	$\mu\beta^b$	β^c
222a: $R^1 = R^2 = \text{Me}$ 222b: $R^1-R^2 = (\text{CH}=\text{CH})_2$ 222c: $R^1-R^2 = \text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ 	499 465 479	1130 860 981	464 392 403
223a: $R^1 = R^2 = \text{Me}$ 223b: $R^1-R^2 = (\text{CH}=\text{CH})_2$ 	521	2540	850
224a: $R^1 = R^2 = \text{Me}$ 224b: $R^1-R^2 = (\text{CH}=\text{CH})_2$ 	541 102	1870 1200	508 431
225a: $R^1 = R^2 = \text{Me}$ 225b: $R^1-R^2 = (\text{CH}=\text{CH})_2$ 	550 507	1590 1147	401 397

^a En nm; medidas en CH_2Cl_2 ; ^b En $\text{esu} \cdot 10^{48}$; determinadas en CHCl_3 , a $\lambda = 1,34 \mu\text{m}$; ^c En $\text{esu} \cdot 10^{30}$; determinadas en CHCl_3 , a $\lambda = 1,34 \mu\text{m}$.

Todos los cromóforos estudiados presentan grandes valores de $\mu\beta$ y β , observándose de nuevo un incremento de estos valores en compuestos con extensión de la conjugación y con grupos aceptores de mayor fortaleza. Además, la introducción del sustituyente nitrotienilo provoca también una mejora en las propiedades de ONL, lo que pone de manifiesto la utilidad de este fragmento en el diseño de nuevos sistemas “push-pull”.

El efecto de la sustitución en el anillo de 1,3-ditioi es menor que el que provoca la variación del grupo aceptor pero, en todos los casos se observa la superioridad del grupo metilo frente al fragmento benzo-fusionado. Posteriormente,

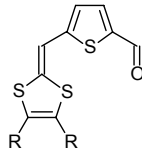
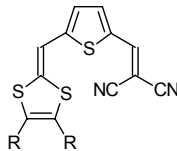
356. T. T. Nguyen, M. Sallé, J. Delaunay, A. Riou, P. Richomme, J. M. Raimundo, A. Gorgues, I. Ledoux, C. Dhenaut, J. Zyss, J. Orduna, J. Garin, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 1185.

se han llevado a cabo modificaciones químicas en el fragmento dador de alguno de estos sistemas (**222-223**), para la obtención de precursores poliméricos de alta estabilidad térmica.

Recientemente, en la línea de los trabajos de Jen y col.,^{305e} nuestro grupo de investigación, en colaboración con la Universidad de Zaragoza, ha estudiado el efecto del fragmento dador ditiáfulvenilo en combinación con el tiofeno como espaciador, incorporando como aceptores los grupos carbonilo y dicianovinilo.³⁵⁷

Los sistemas obtenidos **226** y **227** muestran buenos valores de β , siendo mayores los correspondientes a las moléculas que contienen el grupo dicianovinilo como aceptor y que presentan átomos de azufre adicionales en los sustituyentes del anillo de 1,3-ditiol (Tabla 31).

Tabla 31. Valores de absorción UV-visible y $\mu\beta$ de los compuestos **226-227**

	Compuesto	$\lambda(\text{nm})^a$	$\mu\beta \cdot 10^{48} \text{esu}$	$\mu\beta(0) \cdot 10^{48} \text{esu}$
226a: R = H		432	115 ^b	63 ^b
226b: R = SCH ₃		446	140 ^c	103 ^c
226c: R = S(CH ₂) ₂ S		447	115 ^c	59 ^c
227a: R = H		550	320 ^c	196 ^c
227b: R = SCH ₃		565	500 ^c	296 ^c
227c: R = S(CH ₂) ₂ S		549	500 ^c	306 ^c

^a En dioxano; ^b En dioxano a $\lambda=1,378 \mu\text{m}$; ^c En CHCl₃ a $\lambda=1,907 \mu\text{m}$.

357. A. I. de Lucas, N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, J. Garín, J. Orduna, R. Alcalá, B. Villacampa, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 6107.

En la búsqueda de nuevos sistemas D- π -A con mejores propiedades de ONL, el trabajo de nuestro grupo de investigación se ha centrado, en colaboración con el grupo del Prof. Garín de la Universidad de Zaragoza, en el diseño y síntesis de cromóforos que presentan la unidad de TTF como fragmento dador.

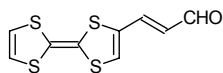
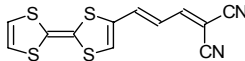
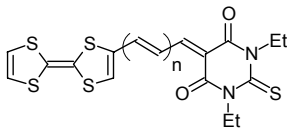
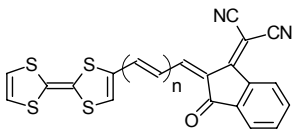
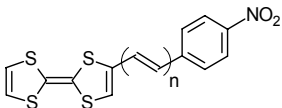
A pesar de que los derivados de TTF son los dadores más ampliamente utilizados en la preparación de conductores orgánicos³⁵⁸ y de que algunos derivados extendidos han sido objeto de estudio para fenómenos de ONL de tercer orden,³⁵⁹ su papel en el diseño de cromóforos activos en sistemas D- π -A ha sido considerado muy recientemente⁹⁸ y la búsqueda de propiedades de ONL de segundo orden no había sido, sorprendentemente, estudiada hasta ahora.

Así, con el fin de determinar el comportamiento de la unidad de TTF en procesos de generación del segundo armónico, en nuestro grupo de investigación se han estudiado las propiedades de una serie de derivados en los que el fragmento dador TTF se une a grupos aceptores carbonilo^{360a}, dicianovinilo^{360a}, ácido *N,N'*-dietiltiobarbitúrico,^{360b} 3-dicianometilindenandona^{360c} y *p*-nitrobenceno^{360d} a través de espaciadores etilénicos (Tabla 32).³⁶⁰

Estos productos se han preparado mediante reacción de Wittig entre el correspondiente derivado vinílico de formiltetratrafalvaleno³⁶¹ y los fragmentos aceptores indicados. Recientemente, se ha descrito también la preparación de sistemas cargados empleando clorhidrato de 4-picoliltrifenilfosfonio, pero una disposición antiparalela de los cromóforos o un escaso carácter cristalino de la muestra impidió la determinación de su hiperpolarizabilidad.³⁶²

Tabla 32. Valores de absorción UV-vis y $\mu\beta$ de los compuestos 228-232.

358. (a) F. Wudl, D. Wobschall, E. J. Hufnagel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 670; (b) M. R. Bryce, *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5, 1481.
359. (a) B. Sahraoui, X. N. Phu, G. Rivoire, T. Nozdryn, J. Cousseau, *Synthetic Metals*, **1998**, 94, 57; (b) K. B. Simonsen, T. Geisler, J. C. Petersen, J. Arentoft, P. Sommer-Larsen, D. Rodríguez-Greve, C. Jakabsen, J. Becher, M. Malagoli, J. L. Brédas, T. Bjornholm, *Eur. J. Org. Chem.*, **1998**, 2747; (c) B. Sahraoui, R. Chevalier, G. Rivoire, J. Zaremba, M. Sallé, *Optics. Commun.*, **1997**, 135, 109.
360. (a) A. I. de Lucas, N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, R. Andreu, J. Garín, J. Orduna, R. Alcalá, B. Villacampa, *Tetrahedron*, **1998**, 54, 4655; (b) M. González, J. L. Segura, N. Martín, J. Garín, J. Orduna, J. I. Rupérez, R. Alcalá, B. Villacampa, C. Sánchez, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 3577; (c) M. González, N. Martín, J. L. Segura, C. Seoane, J. Garín, J. Orduna, R. Alcalá, C. Sánchez, B. Villacampa, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 8599; (d) M. R. Bryce, A. Green, A. J. Moore, D. Perepichka, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, I. Ledoux, M. González, N. Martín, J. L. Segura, J. Garín, J. Orduna, R. Alcalá, B. Villacampa, *Eur. J. Org. Chem.*, enviado para su publicación.
361. M. González, N. Martín, J. L. Segura, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 3269.
362. R. Andreu, I. Malfant, P. G. Lacroix, P. Cassoux, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 737.

	Compuesto	$\lambda(\text{nm})^a$	$\mu\beta \cdot 10^{48} \text{ esu}$	$\mu\beta(0) \cdot 10^{48} \text{ esu}$
228		486	80 ^b	35 ^b
229		633	470 ^c	234 ^c
230a: n = 0		716	480 ^d	180 ^d
230b: n = 1		661	760 ^d	347 ^d
230c: n = 2		646	960 ^d	455 ^d
231a: n = 0		798	—	—
231b: n = 1		726	700 ^e	259 ^e
231c: n = 2		690	1350 ^e	570 ^e
232a: n = 0		501	270 ^e	180 ^e
232b: n = 1		506	315 ^e	210 ^e
232c: n = 2		513	—	—

^a En dioxano; ^b En dioxano a $\lambda = 1,378 \mu\text{m}$; ^c En CHCl_3 a $\lambda = 1,907 \mu\text{m}$; ^d En DMSO a $\lambda = 1,907 \mu\text{m}$; ^e En CH_2Cl_2 a $\lambda = 1,907 \mu\text{m}$.

En la Tabla 32 se observa la tendencia general en cromóforos activos para ONL, del aumento de la respuesta ONL con la longitud del espaciador etilénico o la fortaleza del fragmento aceptor.

Lo que es característico de este tipo de sistemas, es un desplazamiento hipsocrómico de la banda de transferencia de carga a medida que se aumenta la extensión de la cadena etilénica entre la subunidad dadora y aceptora, en el caso de aceptores fuertes. Este hecho está siendo actualmente estudiado en nuestro grupo de investigación. Estudios Raman preliminares muestran cómo los enlaces $\text{C}=\text{C}$ son más “dobles” a medida que aumenta la longitud del oligoeno, lo que significa que, aumentando la longitud de la unidad espaciadora mediante inserción de nuevos dobles enlaces, se reduce la extensión de la transferencia de carga en estos sistemas dador-aceptor.

Este fenómeno tan interesante, podría resultar ideal en la optimización de la relación transparencia/respuesta óptica no lineal.

Los datos de voltamperometría cíclica confirman la existencia de dos centros redox activos en este tipo de moléculas: la oxidación y reducción electroquímica forman los respectivos dicatión y anión radical.

Estos compuestos muestran la presencia de una banda de transferencia de carga intramolecular desde el HOMO, que se sitúa sobre la unidad de TTF, hacia el LUMO, que se extiende sobre el aceptor (Figura 125).

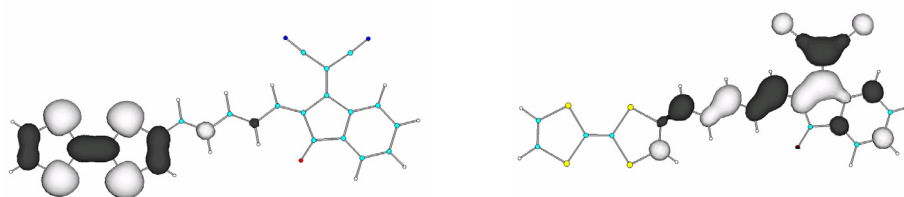


Figura 125. Orbitales moleculares HOMO-LUMO para el compuesto **231c**.

Finalmente, con el fin de evaluar el efecto que puede tener la separación de las unidades de ditiafulvenilo del TTF en procesos de generación del segundo armónico, nuestro grupo de investigación ha sintetizado, recientemente, sistemas D- π -A en los que un derivado π -extendido de TTF se une covalentemente a un grupo aceptor dicianovinilo a través de espaciadores de tipo estireno o estirilvinileno (Tabla 33).³⁶³

Los cromóforos sintetizados presentan buenos valores de β , viéndose incrementada la respuesta ONL por la presencia de sustituyentes que contienen átomos de azufre en el anillo de TTF y por un aumento en la longitud del espaciador π -conjugado, en concordancia con lo observado para otros sistemas análogos.

363. M. A. Herranz, N. Martín, L. Sánchez, J. Garín, J. Orduna, R. Alcalá, B. Villacampa, C. Sánchez, *Tetrahedron*, **1998**, 54, 11651.

Tabla 33. Valores de absorción UV-visible y $\mu\beta$ de los compuestos **233-234**.

Compuesto	$\lambda(\text{nm})^a$	$\mu\beta \cdot 10^{48} \text{esu}^b$	$\mu\beta(0) \cdot 10^{48} \text{esu}^b$
233a: R = H	559	230	138
233b: R = SMe	556	255	154
233c: R = (SCH ₂) ₂	571	295	172
234a: R = H	555	450	272
234b: R = SMe	549	545	334
234c: R = (SCH ₂) ₂	566	550	325

^a En dioxano; ^b En CHCl₃, a $\lambda=1,907 \mu\text{m}$.

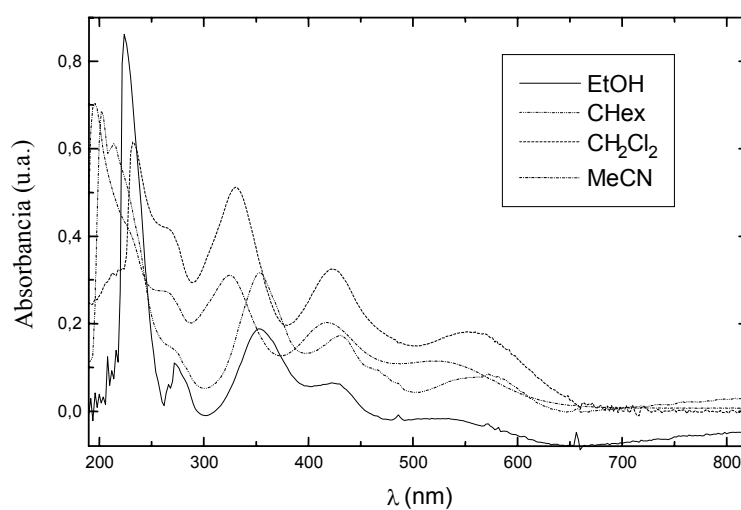


Figura 126. Estudio solvatocrómico para el compuesto **233a**.

Estos sistemas presentan en el UV-visible una banda de transferencia de carga intramolecular, que se desplaza hipsocrómicamente en los compuestos **233-234**, a

pesar de la mayor extensión de la conjugación. También se observa un efecto solvatoocrómico negativo, lo que sugeriría una mayor contribución de la forma zwitteriónica en el estado fundamental (Figura 126).

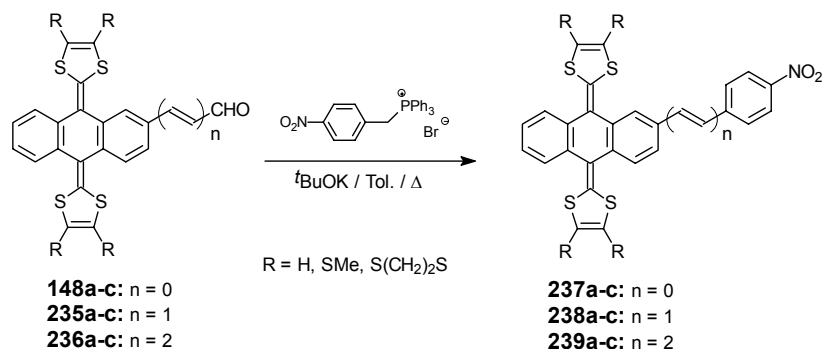
La sustitución en el anillo de TTF, que posibilita la modulación de su capacidad dadora, junto con la posibilidad de formación de materiales organizados basados en el TTF, resalta el interés de este tipo de cromóforos de gran utilidad para procesos de ONL.

Por último, es importante resaltar el hecho de que los derivados de TTF con un notable valor de la hiperpolarizabilidad cuadrática (β), también presentan un elevado carácter dador de electrones, tal y como indican sus medidas voltamperométricas, por lo que son moléculas de interés para la posterior preparación de sales y complejos de transferencia de carga (CTC). En este sentido, el estudio de las propiedades de estos compuestos en estado sólido podría conducir a nuevos materiales multipropiedad que presentasen propiedades ópticas y eléctricas simultáneamente.

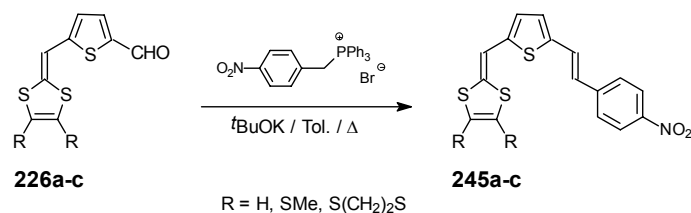
2.3. Exposición y Discusión de Resultados

Resumen Gráfico.

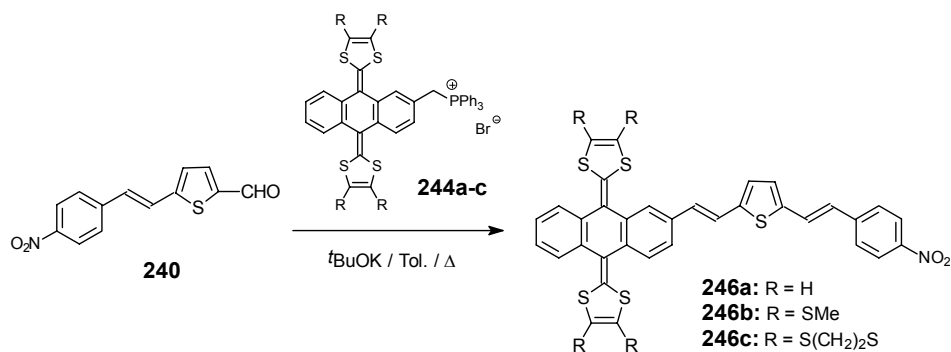
Síntesis de sistemas D- π -A derivados de TTFs π -extendidos con espaciadores etilénicos de diferente longitud.



Síntesis de sistemas D- π -A derivados de 1,3-ditio con tiofeno como espaciador.



Síntesis de sistemas D- π -A derivados de TTFs π -extendidos con tiofeno como espaciador.



Tal y como se ha comentado en los Antecedentes de este capítulo, el trabajo de nuestro grupo de investigación en el campo de la óptica no lineal (ONL) se ha centrado en la síntesis de los primeros compuestos que contienen la unidad de TTF como fragmento dador en sistemas de tipo D- π -A. Así, recientemente hemos descrito la síntesis y el estudio de las propiedades ONL de díadas D-A que contienen la unidad de TTF conectada a diferentes fragmentos aceptores, tal y como se recoge en la Tabla 32.³⁶⁰

Con el propósito de continuar nuestro esfuerzo en desarrollar nuevos cromóforos con posibles aplicaciones en ONL, en la presente Memoria describiremos la síntesis y propiedades de ONL de diferentes series de nuevos sistemas dador- π -aceptor, que incorporan en todos los casos la unidad de TTF π -extendido como fragmento dador. Hasta ahora, solamente existe un ejemplo de este tipo de estructuras con propiedades de ONL,³⁶³ las moléculas presentadas a continuación ayudarán, por tanto, a definir el alcance e interés de estos sistemas en procesos no lineales.

Adicionalmente, se describirán nuevos derivados de 1,3-ditio, debido al gran interés que este anillo muestra en cromóforos útiles para ONL y, además, con objeto de evaluar la contribución individual de estos heterociclos a la respuesta ONL en los derivados aquí presentados.

Como subunidad aceptora, en esta primera aproximación, hemos escogido el sistema aceptor nitrobenzeno, por su fácil disponibilidad sintética, así como por su capacidad para generar altos valores de hiperpolarizabilidad.³²⁴

En el diseño de estos cromóforos se han incluido como grupos espaciadores algunos de los más utilizados en la bibliografía, como son los sistemas poliénicos o el anillo de tiofeno.

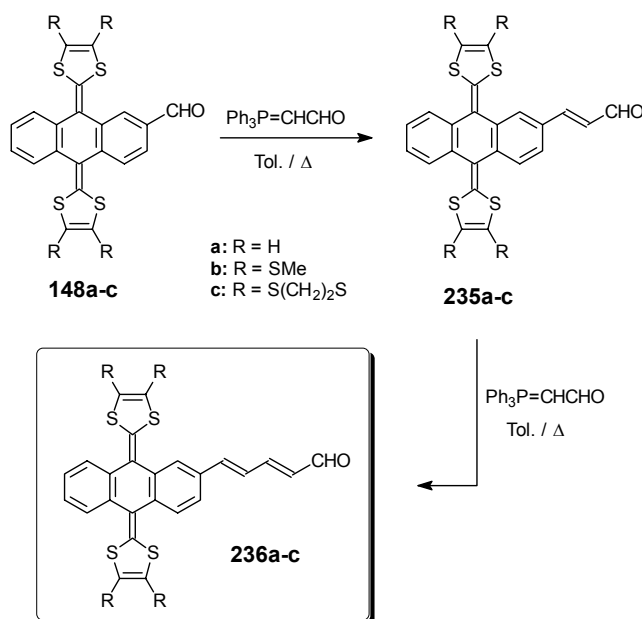
A continuación se describe la síntesis y caracterización estructural de todos los sistemas propuestos, su comportamiento electroquímico para determinar sus propiedades redox, sus espectros electrónicos como medida de su transparencia óptica y los valores de β como medida de su eficacia como materiales para ONL. De modo complementario, se han incluido cálculos teóricos para predecir la geometría molecular y la estructura electrónica de la mayoría de estos derivados.

2.3.1.- SISTEMAS DADOR- π -ACEPTOR DERIVADOS DE TTFs π -EXTENDIDOS CON ESPACIADORES VINÍLICOS.

2.3.1.1.- Síntesis de dadores π -extendidos formil sustituidos.

Como ya se ha visto para el caso de los derivados **148a-c** (Capítulo 1),^{111a} los compuestos quinónicos permiten un acceso inmediato para la formación de sistemas dadores de electrones derivados de TTF.

Por otro lado, los derivados de TTFs π -extendidos funcionalizados con un grupo formilo presentan un gran interés, ya que mediante reacciones de condensación posteriores con distintos fragmentos aceptores, permiten la obtención de una gran variedad de sistemas D- π -A, que incluyen la unidad de TTF como fragmento dador y que muestran, además, un importante incremento en la extensión de la conjugación, hecho que mejora notablemente las propiedades de los materiales para ONL, tal y como se describe en la literatura.



Esquema 57

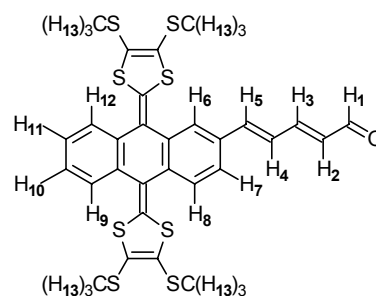
La extensión de la conjugación se ha realizado mediante una reacción de olefinación de Wittig, entre trifenilfosforanilidenacetaldehído y una disolución de los sistemas **148a-c** ó **235a-c**, según el caso, en atmósfera inerte y a reflujo, según está recogido en el Esquema 57.

Las reacciones se llevaron a cabo en diferentes condiciones, resultando las más adecuadas las que tenían una relación estequiométrica aldehído:iluro (1:2). No obstante, el rendimiento de la reacción es moderado, debido fundamentalmente a la formación subproductos en el caso de **235a-c** o a la presencia de aldehído de partida sin reaccionar en las estructuras **236a-c**. Los productos de purificaron mediante cromatografía en columna ($\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$).

Las estructuras **235a-c** han sido caracterizadas según se recoge en la bibliografía.^{11b} Para el caso de los derivados **236a-c**, su estructura ha sido confirmada por su estudio analítico y espectroscópico. En su espectro infrarrojo, es significativa la banda a 1728 cm^{-1} , correspondiente al grupo carbonilo del aldehído. El espectro de ^1H -RMN ha sido asignado para el compuesto **236b**, como se muestra en la Tabla 34, con una numeración identificativa de cada hidrógeno.

Tabla 34. ^1H -RMN del compuesto **236b** en CDCl_3 .

	δ (ppm)	Mult.	J (Hz)
H₁	9,63	d	$J_{1,2} = 8,1$
H₂	6,32	dd	$J_{2,3} = 15,1$ $J_{1,2} = 8,1$
H₆	7,67	s	—
H₈, H₁₂, H₉	7,58	m	—
H₇	7,45	d	$J_{7,8} = 8,4$
H₁₀, H₁₁	7,34	m	—
H₃, H₄	7,06	m	—
H₅	7,72	m	—
H₁₃	2,40	s	—



La asignación de las señales resultó complicada debido a la complejidad derivada de que todas ellas aparezcan en la misma región del espectro. Incluso se realizaron experimentos de irradiación, pero la proximidad de desplazamiento químico de las mismas, provoca la saturación total del espectro al irradiar una de ellas.

Los espectros de los compuestos **236a** y **236c** son similares, en ellos, la principal diferencia es la presencia de señales a δ 6,30, correspondientes a los

protones del anillo de 1,3-ditioi para el compuesto **236a**, y a δ 3,31, correspondientes a los protones del grupo $S(CH_2)_2S$ para el compuesto **236c**.

Los espectros electrónicos de los compuestos **236a-c**, que se realizaron en todos los casos en CH_2Cl_2 , se muestran en la Figura 127.

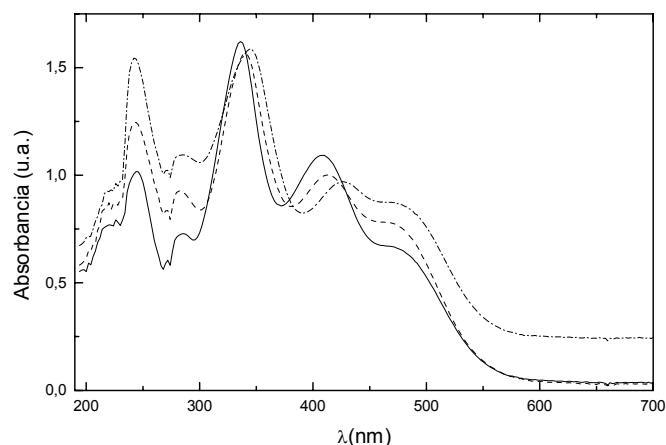


Figura 127. Espectros electrónicos de los compuestos **236a** (—), **236b** (- -) y **236c** (-·-·-).

Una de las bandas más características de estos compuestos es la que aparece a $\lambda \approx 460$ nm. Esta banda se atribuye a una transferencia de carga intramolecular desde la unidad dadora de electrones al grupo aceptor. Este comportamiento es análogo al encontrado en otras moléculas dador-aceptor sintetizadas en nuestro grupo de investigación, en las que se observa una transferencia de carga del HOMO de la molécula, que reside principalmente en el fragmento dador, al LUMO, que se encuentra localizado en la subunidad estructural aceptora. Estas bandas de absorción de baja energía se caracterizan por su anchura, así como por su desplazamiento en función del carácter dador y/o aceptor de ambas subunidades.

Tabla 35. Valores de λ_{\max} de los compuestos **236a-c**.

Compuesto	λ_{\max} (nm) ^a
236a	460
236b	462
236c	468

^a Disolvente: CH₂Cl₂

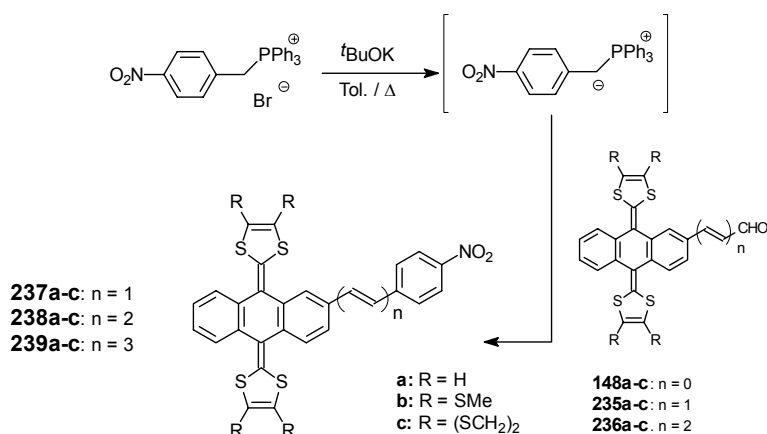
Como puede apreciarse, los grupos metiltio y etilenditio apenas modifican los valores de λ_{\max} , en comparación con el obtenido para el compuesto sin sustituir (R=H).

Los datos de los estudios de espectrometría de masas y ¹³C-RMN confirman las estructuras propuestas.

2.3.1.2.- Síntesis de sistemas dador- π -aceptor *p*-nitrofeniloligoénicos.

Como ya hemos comentado, el grupo nitrobenzono, además de poseer una buena capacidad aceptora, resulta muy flexible sintéticamente. Por este motivo, se han descrito en la literatura múltiples cromóforos basados en este fragmento que presentan buenas propiedades de ONL y alta estabilidad térmica.

La obtención de los sistemas dador-aceptor **237a-c**, **238a-c** y **239a-c**, se llevó a cabo mediante reacciones de tipo Wittig entre bromuro de 4-nitrobenzil-(trifenil)fosfonio y los aldehídos de diferente longitud de cadena etilénica (**148a-c**, **235a-c** y **236a-c**) sintetizados anteriormente, tal y como queda recogido en el Esquema 58.



Esquema 58

La reacción para la formación de los sistemas dador- π -aceptor *p*-nitro-feniletilénicos se llevó a cabo mediante la adición, bajo atmósfera de argón, de *terc*butóxido potásico a una disolución de bromuro de 4-nitrobencil(trifenil)fosfonio en tolueno, para la formación del consiguiente iluro y su posterior reacción con el aldehído correspondiente (**148a-c**, **235a-c** y **236a-c**). Se obtuvieron buenos rendimientos en todos los casos (60-97 %).

La reacción, en un principio, se ensayó utilizando varios sistemas base/disolvente como *n*-BuLi/THF o EtONa/EtOH, pero las mejores condiciones fueron las aquí descritas que, además, debido a las altas temperaturas que se emplean, conducen siempre a los productos con configuración *trans*, que son los que proporcionan mejores respuestas ONL.

La estructura de los compuestos se confirmó mediante las técnicas espectroscópicas habituales. El espectro infrarrojo muestra dos bandas en torno a 1508 y 1338 cm^{-1} , características del grupo NO_2 , así como la desaparición de la banda del grupo aldehído de los compuestos precursores.

Uno de los análisis más representativos en este tipo de sistemas es el de ^1H -RMN, debido al elevado número de señales que aparecen y los diferentes acoplamientos que se dan según la longitud de la cadena etilénica.

En la Figura 128 se observa el espectro de ^1H -RMN para **238a**, y la asignación realizada para su estructura se encuentra en la Tabla 36. Para una comprensión más clara de los datos, se ha empleado una numeración identificativa de cada hidrógeno en la estructura del sistema obtenido.

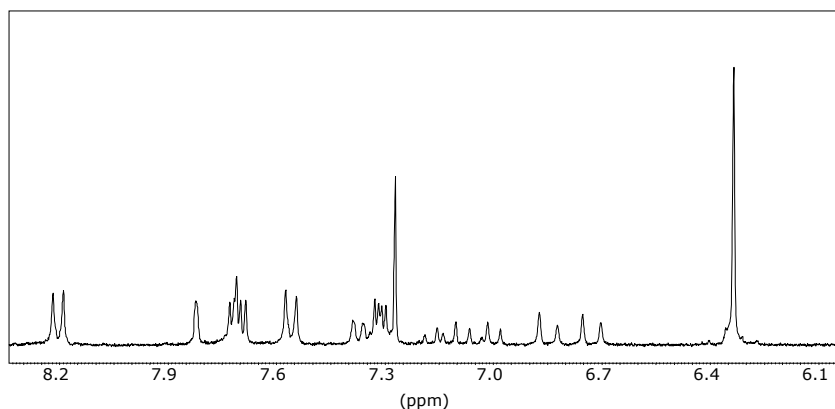
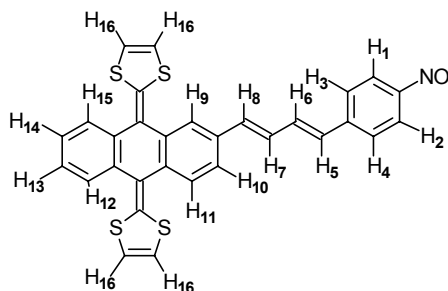


Figura 128. Espectro de ^1H -RMN del compuesto **238a** en CDCl_3 .

Tabla 36. ^1H -RMN del compuesto **238a** en CDCl_3 .

	δ (ppm)	Mult.	J (Hz)
H_1, H_2	8,20	d	$J_{1,3} = 8,6$
H_9	7,82	s	—
$\text{H}_{11}, \text{H}_{12}, \text{H}_{15}$	7,69	m	—
H_3, H_4	7,56	d	$J_{1,3} = 8,6$
H_{10}	7,37	d	$J_{10,11} = 8,0$
$\text{H}_{13}, \text{H}_{14}$	7,31	m	—
H_6	7,15	dd	$J_{5,6} = 15,2$ $J_{6,7} = 10,4$
H_7	7,02	dd	$J_{7,8} = 14,8$ $J_{6,7} = 10,4$
H_5	6,85	d	$J_{5,6} = 15,2$
H_7	6,73	d	$J_{7,8} = 14,8$
H_{16}	6,33	s	—



En el espectro de ^1H -RMN se observan, igual que en el caso de los compuestos **237a-c** y **239a-c**, las señales correspondientes a los hidrógenos presentes en las unidades de 1,3-ditio. De igual modo, tanto en el compuesto **238b** como en el **238c**, se observaron las señales características a δ 2,41 y a δ 3,32, correspondientes a los protones del grupo SMe y del grupo $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}$, respectivamente.

Para las estructuras **237a-c** los protones correspondientes al espaciador vinílico aparecen como dobletes con una $J \approx 16,8$ -16,1 Hz. En el caso de **238a-c**, los protones butadienílicos aparecen como dos dobletes de doblete o como dos dobletes, con constantes de acoplamiento $J \approx 15,4$ -14,8 y $J \approx 10,4$ -10,0 Hz. Si consideramos los sistemas más complejos **239a-c**, en teoría se deberían observar cuatro dobletes de doblete y dos dobletes. Sin embargo, aunque los protones implicados no presentan sistemas de spin complejos, todos aparecen en la misma región espectral, produciéndose un solapamiento de señales. De éstas, las que se observan claramente muestran constantes de acoplamiento en los intervalos de 15,7-15,0 y 10,3 a 9,7 Hz.

Por los valores de las constantes de acoplamiento ($J \approx 16,8-14,9$ Hz) se puede deducir que los productos obtenidos en todos los casos son los isómeros *trans*, respecto de la unidad vinílica.

En cuanto a los espectros de ^{13}C -RMN son características las señales de los carbonos vinilénicos en la zona de δ 110-123. Además, en los espectros realizados se pueden observar la totalidad de las señales esperadas para estos productos, que no poseen simetría alguna.

Los estudios de espectrometría de masas y análisis elemental también confirman la estructura propuesta.

Posiblemente, uno de los datos estructurales más significativos de este tipo de derivados dador- π -aceptor sean sus espectros UV-vis. En nuestro caso, en los compuestos **237-239a-c**, se realizó el estudio UV-vis para comprobar la influencia que la extensión de la conjugación y la sustitución en los anillos de 1,3-ditiole tiene en los valores de λ . En la Tabla 37 se encuentran recogidos los valores de λ de los compuestos **237-239a-c** realizados, en todos los casos, en cloruro de metileno.

La Tabla 37 muestra que, tanto la extensión de la cadena etilénica, como la sustitución en el anillo de 1,3-ditiole, de H por SMe o $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}$, no varían notablemente los valores de la longitud de onda de los compuestos **237-239a-c**. En la Figura 129 se muestra un ejemplo de los espectros realizados para este tipo de estructuras.

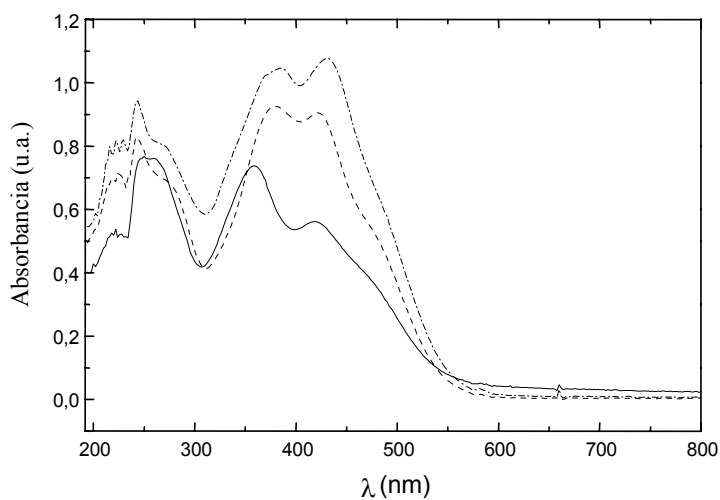


Figura 129. Espectros UV-vis para **237b** (—), **238b** (- - -) y **239b** (-·-·-).

Tabla 37. Valores de λ en CH_2Cl_2 de los compuestos **237-239a-c**.

	λ_1^a (nm)	λ_2^a (nm)	λ_3^a (nm)	λ_4^a (nm)
237a	234	352	410	~490 ^h
237b	234	356	416	~480 ^h
237c	248	358	432	—
238a	238	378	416	~500 ^h
238b	240	378	420	~450 ^h
238c	244	376	428	~450 ^h
239a	240	398	426	—
239b	242	382	428	~490
239c	240	382	434	—

^a Medidas en CH_2Cl_2 . ^h Hombro

2.3.2.- SÍNTESIS DE SISTEMAS DADOR- π -ACEPTOR CON TIOFENO COMO ESPACIADOR.

2.3.2.1.- Síntesis de sistemas tiofénicos de partida.

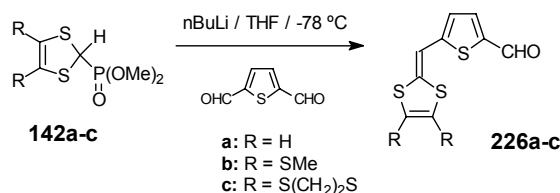
Como se ha expuesto anteriormente en los Antecedentes, en los sistemas D- π -A los espaciadores tiofénicos provocan una mejora notable en sus respuestas de ONL. Esto es debido a la baja energía de deslocalización electrónica que presenta el anillo de tiofeno con respecto al benceno, lo que se traduce en un aumento en la respuesta de ONL de estos sistemas.

Por tanto, la síntesis de los sistemas tiofénicos de partida **226a-c** y **240** es clave para su posterior condensación a las subunidades aceptora o dadora, respectivamente.

En el diseño de esta serie de cromóforos, teniendo en cuenta estos factores, se ha escogido como fragmento aceptor el grupo nitrobenzeno, separado del dador 1,3-ditiofeno o TTF por una unidad espaciadora que combina un sistema vinílico con un anillo de tiofeno.

2.3.2.1.1.- Síntesis de 2-formil-5-(1,3-ditio-2-ilidenmetil)tiofenos.

El método sintético seguido para la obtención de estos sistemas D- π -A, consiste en una reacción de olefinación de tipo Wittig-Horner entre los fosfonatos de 1,3-ditio (**142a-c**) y 2,5-diformiltiofeno, según el procedimiento previamente descrito en la literatura.³⁵⁷

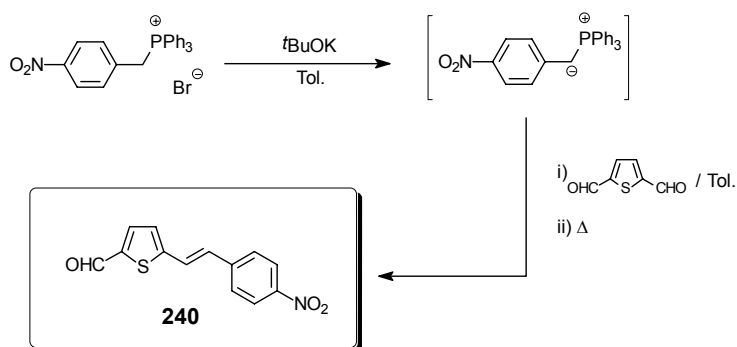


Esquema 59

2.3.2.1.2.- Síntesis de 5-(2-p-nitrofenilvinil)-2-tiofencarboxaldehído.

La obtención de 5-(2-p-nitrofenilvinil)-2-tiofencarboxaldehído **240** se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito por Iftime y col.³⁶⁴ para sistemas análogos más sencillos, que consiste en una reacción de Wittig entre bromuro de 4-nitrobencil(trifenil)fosfonio y 2,5-diformiltiofeno.

La reacción se realizó añadiendo 2,5-diformiltiofeno a una disolución de bromuro de 4-nitrobencil(trifenil)fosfonio y *tert*butóxido potásico en tolueno y bajo atmósfera de argón (Esquema 60).



Esquema 60

La adición de reactivos se llevó a cabo a temperatura ambiente para evitar la formación del producto dicondensado. Concluida ésta, se calienta a reflujo de tolueno para favorecer la configuración *trans* en la estructura del doble enlace.

364. G. Iftime, P. G. Lacroix, K. Nakatani, A. C. Razus, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 6853.

Mediante este procedimiento el producto **240** se obtiene con un rendimiento del 70%, a pesar de la formación, en pequeña proporción, del producto dicondensado.

La determinación estructural del compuesto se llevó a cabo mediante las técnicas analíticas y espectroscópicas habituales. En el espectro infrarrojo la característica principal es la aparición de dos bandas a 1508 y 1338 cm^{-1} correspondientes al grupo NO_2 , además de mantenerse la banda correspondiente al grupo aldehído a 1659 cm^{-1} . El espectro de resonancia magnética nuclear de protón para el compuesto **240** se encuentra recogido en la Tabla 38.

Tabla 38. ^1H -RMN del compuesto **240** en CDCl_3 .

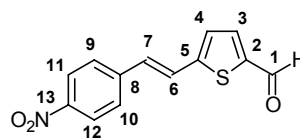
	δ (ppm)	mult.	J (Hz)	
H_1	9,90	s	—	
H_8, H_9	8,23	d	$J_{6,8} = 8,9$	
H_2	7,99	d	$J_{2,3} = 3,9$	
H_6, H_7	7,88	d	$J_{6,8} = 8,9$	
H_4	7,80	d	$J_{4,5} = 16,4$	
H_3	7,51	d	$J_{2,3} = 3,9$	
H_5	7,41	d	$J_{4,5} = 16,4$	

Así, en el espectro de ^1H -RMN, además del singlete a δ 9,90 correspondiente al grupo aldehído, se observaron dos dobletes a δ 8,23 y 7,88 para los protones del anillo bencénico, otros dos dobletes a δ 7,99 y 7,51 para los protones del anillo de tiofeno y, finalmente, otros dos dobletes a δ 7,80 y 7,41 para el espaciador etilénico, con una constante de acoplamiento de $J_{4,5} = 16,4$ Hz, indicando que el producto obtenido es el isómero *trans*.

El espectro de resonancia magnética nuclear de carbono-13 determinó la estructura propuesta y la asignación de los carbonos se ha podido realizar según se recoge en la Tabla 39, de acuerdo con la numeración de referencia empleada.

Tabla 39. ^{13}C -RMN del compuesto **240** en CDCl_3 .

	δ calculado (ppm)	δ encontrado (ppm)
C₁	183,7	184,3
C₂	150,2	150,4
C₁₃	147,6	146,9
C₅	146,6	142,9
C₈	141,0	142,6
C₃	137,8	138,9
C₇	128,8	130,1
C₄	128,2	129,3
C₉, C₁₀	127,1	128,0
C₆	125,9	125,8
C₁₁, C₁₂	123,5	124,2



Los datos obtenidos por espectrometría de masas, espectroscopía ultravioleta-visible y análisis elemental permiten confirmar la estructura propuesta.

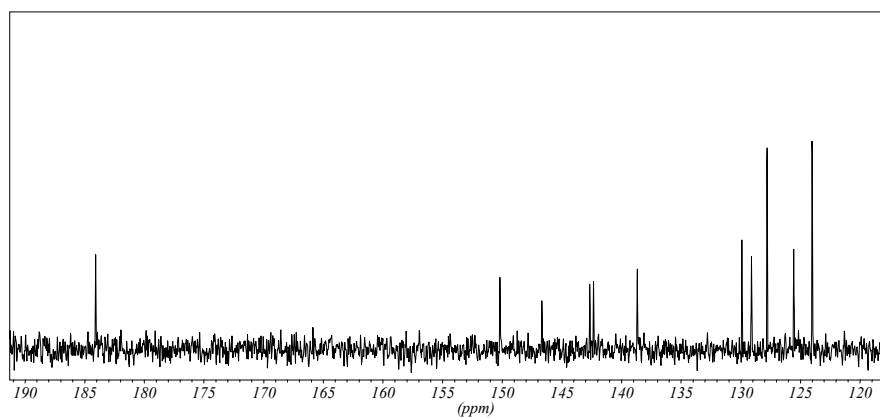
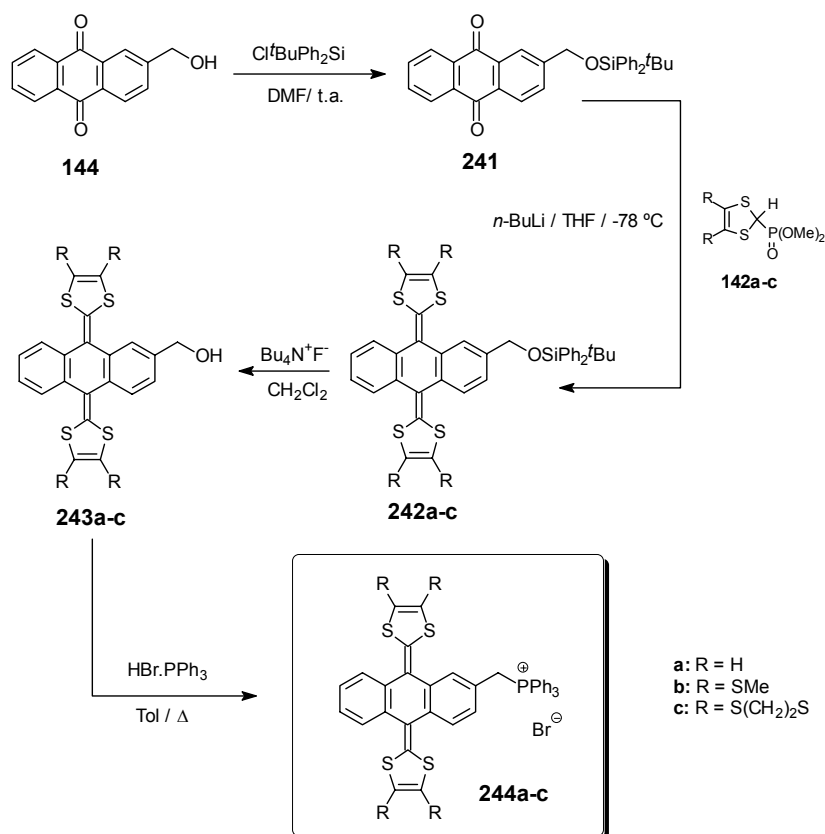


Figura 130. Espectro de ^{13}C -RMN de **240** en CDCl_3 .

2.3.2.2.-Síntesis de sales de trifenilfosonio precursoras.

El procedimiento sintético desarrollado para la preparación de las sales de trifenilfosonio derivadas de TTFs π -extendidos **244a-c** se describe en el siguiente Esquema:



Esquema 61

La obtención de los derivados hidroxilados **243a-c**, se ha llevado a cabo en nuestro grupo de investigación³⁶⁵ mediante un procedimiento sintético que comienza con la protección de 2-hidroximetilantraquinona (**144**) utilizando cloruro de *tert*-butildifenilsilano en las condiciones previamente descritas en la bibliografía.²⁴⁷

A continuación, la síntesis de los compuestos dadores π -extendidos se ha llevado a cabo siguiendo el método desarrollado por Bryce y *col.*^{243,247} para sistemas análogos más sencillos; consistente en la reacción de Wittig-Horner entre

365. S. González, Tesis Doctoral en curso, U.C.M., 2001.

los diferentes fosfonatos de 1,3-ditiol (**142a-c**) y la quinona **241**. En presencia de una base fuerte se genera el anión reactivo **143a-c**, que reacciona rápidamente con el sistema quinónico.

La desprotección de los dadores π -extendidos **242a-c** se lleva a cabo utilizando fluoruro de tetrabutilamonio, para conducir a los alcoholes **243a-c**, que son purificados mediante cromatografía sobre sílica gel.³⁶⁵

Finalmente, la formación de las sales de fosfonio se realizó en todos los casos en tolueno a reflujo utilizando como reactivo bromhidrato de trifenilfosfina.³⁶⁶ Los productos **244a-c** precipitan directamente en la disolución y se recogen mediante filtración con rendimientos relativamente altos.³⁶⁷

Los compuestos dadores **244a-c** que contienen el grupo trifenilfosfonio, pueden ser considerados como un bloque sintético muy útil para la formación de sistemas dadores o dador-aceptor más complejos, dada la versatilidad sintética de la reacción de Wittig, que permite la reacción con una gran variedad de compuestos carbonílicos.

2.3.2.3.- Síntesis de sistemas dador- π -aceptor *p*-nitrofenílicos derivados de 1,3-ditiol.

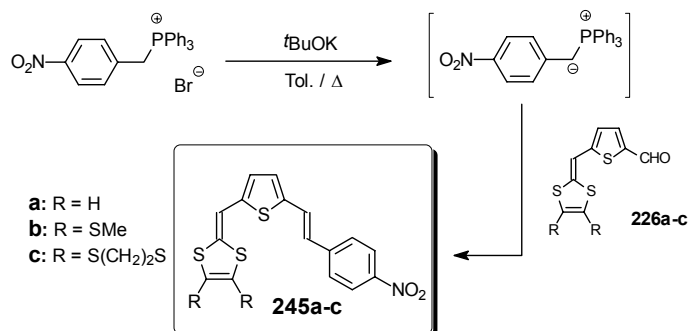
En los Antecedentes se ha indicado cómo el fragmento de 1,3-ditiol es una subunidad dadora muy utilizada en el estudio de las propiedades ONL en sistemas dador- π -aceptor. Asimismo, en nuestro grupo de investigación se han preparado diferentes derivados utilizando este tipo de sistemas.³⁵⁷

Por tanto, debido a la fácil disponibilidad del grupo nitrobenzono y a las buenas propiedades del tiofeno como espaciador, en este trabajo se sintetizaron los sistemas dador- π -aceptor **245a-c**.

Los compuestos **245a-c** se han preparado siguiendo el mismo procedimiento sintético que se viene desarrollando a lo largo de este Capítulo de la Memoria, como se muestra en el Esquema 62.

366. A. K. Newell, J. H. P. Utley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 800.

367. I. Pérez, Tesis Doctoral en curso, U.C.M., 2001.



Esquema 62

La reacción se llevó a cabo mediante la adición de ^tBuOK, bajo atmósfera de argón, a una disolución a reflujo de tolueno de bromuro de 4-nitrobencil-(trifenil)fosfonio; a continuación se adicionó el aldehído correspondiente (**226a-c**). Se comprobó que la relación estequiométrica más adecuada para llevar a cabo la reacción entre el aldehído y la sal de fosfonio era 1:3, obteniéndose buenos rendimientos (60-98%).

Las estructuras se confirmaron mediante su estudio analítico y espectroscópico. El espectro infrarrojo muestra dos bandas a 1499 y 1329 cm⁻¹ correspondientes al grupo nitro y, además, se aprecia la desaparición de la banda perteneciente al grupo aldehído.

La asignación de señales del espectro de resonancia magnética nuclear de protón se encuentra recogida en la Tabla 40 para el compuesto **245a**.

En el espectro de ¹H-RMN de dicho compuesto se observa la aparición, junto a las señales del grupo nitrobenzenceno, de los protones correspondientes al anillo de tiofeno, las señales pertenecientes a los sustituyentes del anillo de 1,3-ditiol y los protones correspondientes al nuevo doble enlace formado en la reacción.

Los espectros de los productos **245b** y **245c** son similares al anterior, salvo la variación de las señales del grupo SMe, que aparece a δ 2,47, para el compuesto **245b** y las señales del grupo S(CH₂)₂S, que aparecen a δ 3,44, para el compuesto **245c**.

Tabla 40. ^1H -RMN del compuestos **245a** en CDCl_3

	δ (ppm)	mult.	J (Hz)	
H₁, H₂	8,18	d	$J_{1,3} = 9,0$	
H₃, H₄	7,81	d	$J_{1,3} = 9,0$	
H₅	7,73	d	$J_{5,6} = 16,5$	
H₇	7,68	d	$J_{7,8} = 3,8$	
H₈	7,29	d	$J_{7,8} = 3,8$	
H₉	7,07	s		
H₆	7,60	d	$J_{5,6} = 16,5$	
H₁₀, H₁₁	6,90	m		

El valor de la constante de acoplamiento $J_{5,6} = 16,5$ Hz indica que el doble enlace que une el fragmento aceptor con el tiofeno es *trans*. Una de las características estructurales más destacadas de estos cromóforos es la aparición de una intensa banda en el espectro electrónico correspondiente a un proceso de transferencia de carga (Figura 131).

De modo complementario, se ha llevado a cabo un estudio solvatocrómico para los compuestos **245a-c**. En la Tabla 41 se encuentran recogidos los valores de longitud de onda máxima para la banda de transferencia de carga intramolecular utilizando acetonitrilo, etanol y cloruro de metileno como disolventes.

Tabla 41. Valores de λ_{max} del compuesto **245b** en diferentes disolventes.

Disolvente	λ_{max} (nm)	ϵ^a
CH₃CN	478	35,94
Etanol	482	24,55
CH₂Cl₂	490	8,93

^a constante dieléctrica de los disolventes.

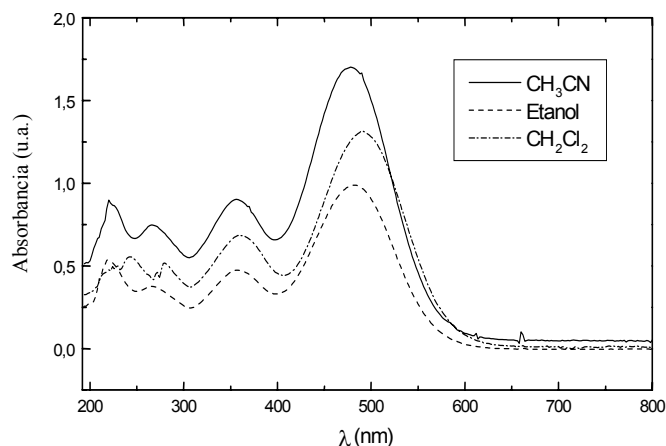


Figura 131. Espectros UV-vis de **245b** en diferentes disolventes.

Puede observarse cómo se produce un desplazamiento hipsocrómico para dicha banda al aumentar la polaridad del disolvente, efecto observado previamente en la literatura.³⁴⁹

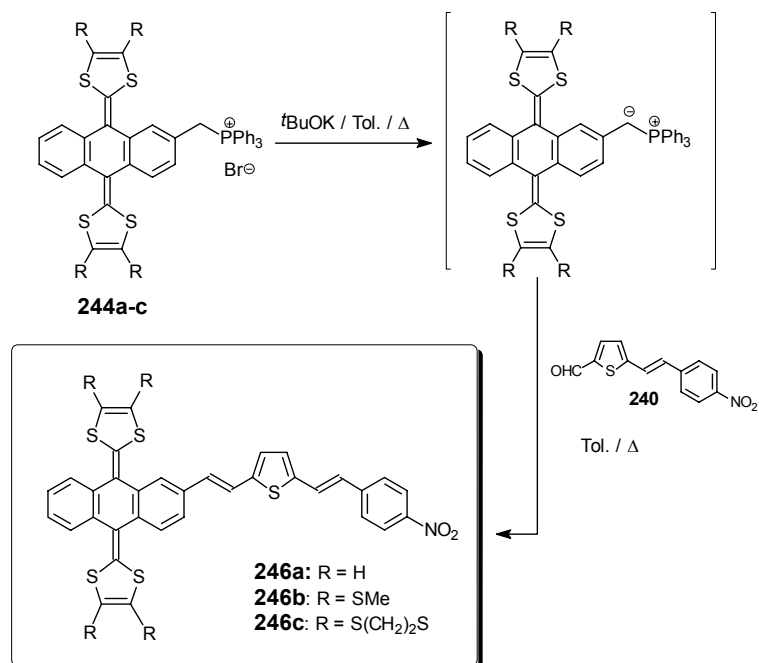
El resto de las técnicas analíticas y espectroscópicas habituales, tales como ¹³C-RMN (excepto para el compuesto **245c** cuyo espectro no pudo ser registrado, debido a la gran insolubilidad del producto), espectrometría de masas y análisis elemental, permitieron confirmar las estructuras propuestas.

2.3.2.4.-Síntesis de sistemas dador- π -aceptor derivados de TTFs π -extendidos **246a-c**.

Como en el caso anterior, se emplea una unidad de tiofeno como espaciador en el sistema dador- π -aceptor, en la búsqueda de una mejora de las propiedades ONL de estos compuestos. En los sistemas ahora sintetizados, se incorpora un fragmento de TTF π -extendido como subunidad dadora, obteniéndose así los compuestos **246a-c**.

La síntesis de los compuestos **246a-c** se realizó mediante una reacción de Wittig entre la sal de fosonio del derivado π -extendido del TTF con el compuesto **240**, como se muestra en el Esquema 63.

Así, la reacción se llevó a cabo preparando una disolución de la sal de trifenilfosonio **244a-c**, bajo atmósfera de argón, y haciéndola reaccionar con *terc*butóxido potásico, para conducir a la formación del correspondiente iluro.³⁶⁴ A continuación, se añadió el aldehído **240** y se mantuvo la reacción a reflujo. Durante la evolución de la misma se originan gran número de subproductos, provenientes de la descomposición de las sales **244a-c**, por lo que es necesario purificar el compuesto mediante cromatografía en columna.



Esquema 63

Los rendimientos obtenidos, salvo en el caso del compuesto **246a** (57%), son bajos (9 y 11%), debido a la descomposición de la sal de partida.

Los datos espectroscópicos permiten confirmar las estructuras propuestas. En el espectro infrarrojo aparecen a 1508 y a 1337 cm⁻¹ las dos bandas características del grupo nitro. El espectro de resonancia magnética nuclear de protón para el compuesto **246a** se encuentra recogido en la Figura 132 y la asignación de señales se recoge en la Tabla 42.

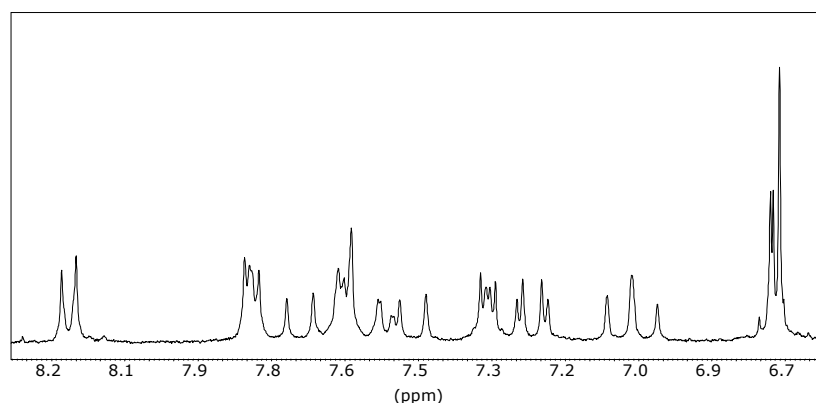


Figura 132. Espectro de ¹H-RMN del compuesto **246a** en DMSO.

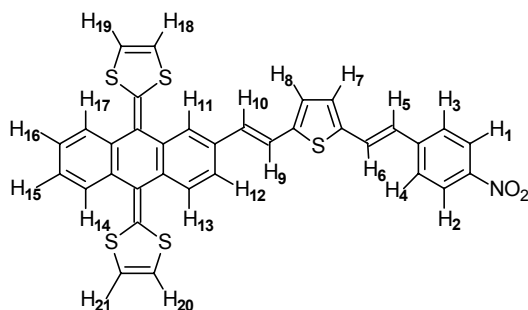


Tabla 42. ^1H -RMN del compuesto **246a**, en DMSO.

	δ (ppm)	mult.	J (Hz)
H₁, H₂	8,21	d	$J_{1,3} = 8,9$
H₁₁	7,85	d	$J_{11,12} = 1,5$
H₃, H₄	7,84	d	$J_{1,3} = 8,9$
H₅	7,74	d	$J_{5,6} = 16,0$
H₁₃, H₁₄, H₁₇	7,65	m	—
H₁₂	7,57	dd	$J_{12,13} = 8,2$ $J_{11,12} = 1,5$
H₆	7,51	d	$J_{5,6} = 16,0$
H₁₅, H₁₆	7,36	m	—
H₇	7,29	d	$J_{7,8} = 3,9$
H₈	7,24	d	$J_{7,8} = 3,9$
H₉	7,09	d	$J_{9,10} = 15,4$
H₁₀	7,04	d	$J_{9,10} = 15,4$
H₁₈, H₁₉, H₂₀, H₂₁	6,76	m	—

Las señales correspondientes al grupo nitrobencono aparecen como dos dobletes en la zona más desapantallada del espectro. A continuación, se encuentran las señales del sistema aromático del dador π -extendido. Los protones vinílicos aparecen como cuatro dobletes a δ 7,74, 7,51, 7,09 y 7,04, con constantes de acoplamiento en torno a 16 Hz, lo que indica que los productos obtenidos presentan únicamente configuraciones de tipo *trans-trans* (Figura 132). Igualmente, se observan las bandas de los protones del anillo tiofénico y las señales

para los diferentes sustituyentes en el anillo de 1,3-ditiol: δ 6,76 para R=H, δ 2,43 para R=SMe y δ 3,32 para R=S(CH₂)₂S.

Asimismo, en los espectros UV-vis de los compuestos **246a-c**, se observa una banda ancha en el intervalo (460-500 nm) como se aprecia en la Figura 133.

Tabla 43. Valores de $\lambda_{\text{máx}}$ (CH₂Cl₂) de los compuestos **246a-c**.

Compuesto	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)
246a	434
246b	440
246c	448

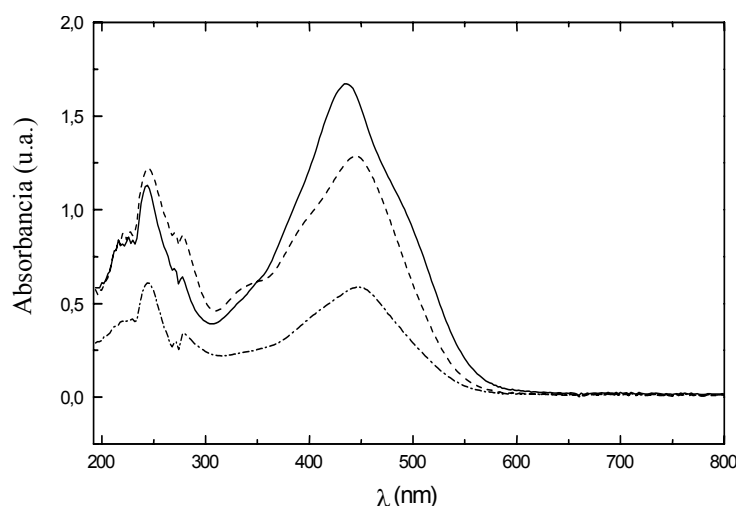


Figura 133. Espectros UV-vis para **246a** (—), **246b** (- - -) y **246c** (-·-·-).

En los espectros UV-vis no es posible observar con claridad la banda de transferencia de carga intramolecular, al solapar con el sistema aromático π -extendido, si bien aparentemente la sustitución en los anillos de 1,3-ditiol apenas afecta a los valores de λ . Además, el desplazamiento hipsocrómico de la banda de transferencia de carga de estos compuestos (**246a-c**) con respecto a los derivados **245a-c**, parece un efecto muy interesante en la optimización de la transparencia óptica.

Por otra parte, estos compuestos parecen tener una gran estabilidad térmica (en la determinación de sus puntos de fusión poseen Td > 400 °C), característica que les hace muy útiles desde el punto de vista de las aplicaciones prácticas.

Los datos obtenidos mediante espectrometría de masas, resonancia magnética nuclear de carbono-13 y análisis elemental confirman las estructuras propuestas.

Con el fin de conocer tanto la estructura cristalina, como el empaquetamiento de todos estos compuestos, se han llevado a cabo numerosos intentos de obtención de monocristales para dicho estudio mediante técnicas de difracción de rayos-X. Así, se han realizado diferentes pruebas de recristalización con distintos disolventes mediante técnicas de difusión. En todos los casos se produce la precipitación u obtención de microcristales no válidos para este tipo de análisis. En consecuencia, se ha llevado a cabo el estudio de la geometría de estos compuestos mediante cálculos teóricos a nivel semiempírico (PM3), como consideraremos en un apartado posterior junto con las propiedades de ONL de los mismos. Es de esperar que los compuestos **246a-c** posean un comportamiento óptico no lineal más favorable que los derivados **245a-c**, de acuerdo a las mejoras introducidas en su estructura.

2.3.3.- ESTUDIO ELECTROQUÍMICO.

El estudio de las propiedades redox de los distintos sistemas electroactivos sintetizados en el presente Capítulo, los cuales se han preparado como posibles cromóforos con actividad óptica no lineal, es muy útil para conocer su capacidad de oxidación o reducción, y por tanto, su estabilidad en la aplicación como materiales para ONL. Con este fin, se ha llevado a cabo la medida, mediante voltamperometría cíclica, de los distintos potenciales de oxidación o reducción, y su posterior comparación con diferentes compuestos de referencia, en las mismas condiciones experimentales de medida.

2.3.3.1.- Estudio electroquímico del sistema tiofénico de partida 240.

El estudio electroquímico del sistema formiltiofeno **240**, se realizó mediante voltamperometría cíclica a temperatura ambiente, utilizando perclorato de tetrabutilamonio ($\text{Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$) 0,1 M como electrolito soporte y un electrodo de carbono vitrificado. La voltamperometría cíclica muestra la existencia de tres ondas cuasirreversibles de reducción, tal y como se ve en la Figura 134.

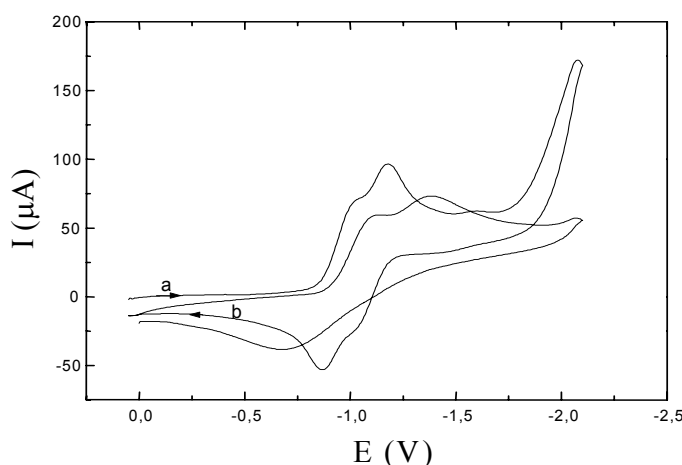
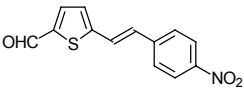
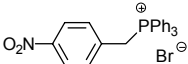


Figura 134. (a) Voltamperograma del compuesto **240** transcurrido 1 barrido; (b) después de 30 barridos.

Al comparar estos valores con los correspondientes al del bromuro de 4-nitrobencil(trifenil)fosfonio, se puede observar que la primera onda y la última parecen corresponder a la reducción del grupo nitrobencono, mientras que la segunda onda parece pertenecer a la reducción del grupo formiltiofeno. En la Tabla 44 se muestran los valores para ambos compuestos.

Tabla 44. Propiedades redox de los compuestos **240** y bromuro de 4-nitro-bencil(trifenil)fosfonio.

Compuesto	E_{red}^1 ^a	E_{red}^2 ^a	E_{red}^3 ^a
 <p style="text-align: center;">240</p>	-1,03	-1,22	-1,64
	-1,00	-1,57	—

^a V vs SCE; Bu₄N⁺ClO₄⁻ como electrolito soporte; CH₂Cl₂ como disolvente; 200 mV/s.

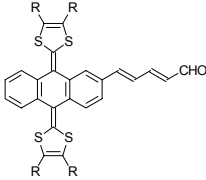
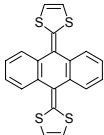
Como puede observarse, el voltamperograma del compuesto **240** varía de manera notable al ser registrado después de uno o de treinta barridos, lo cual indica que el producto no es electroquímicamente estable, ya que evoluciona hacia un sistema totalmente diferente. En principio, no se observa deposición de ninguna especie en el electrodo de trabajo, pero será necesario llevar a cabo estudios en cantidades multigramo o de resonancia paramagnética de spin (EPR), para intentar averiguar si se trata de un proceso de polimerización y aislar el producto generado.

2.3.3.2.- Estudio electroquímico de los dadores- π -extendidos **236a-c**.

Los valores de los potenciales redox obtenidos en el estudio de voltamperometría cíclica de los compuestos D-A carbonílicos (**236a-c**) están recogidos en la siguiente Tabla. Asimismo, se incluyen los valores de los potenciales de oxidación del dador **158**, utilizado como sistema de referencia y medido en las mismas condiciones experimentales.

Una de las características más destacadas de los voltamperogramas de estos compuestos D-A, es la presencia de una onda cuasirreversible de oxidación, la cual aparece a valores aproximados de 0,45-0,54 V, correspondiente a la oxidación de los fragmentos de 1,3-ditiol. Este comportamiento se ajusta al descrito previamente para otros sistemas π -extendidos derivados de TTF.^{109,350}

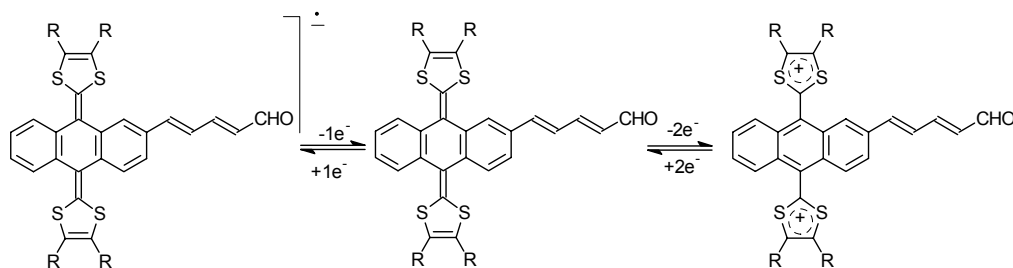
Tabla 45. Propiedades redox de los compuestos **236a-c**.

Compuesto		E_{red}^1 ^a	$E_{\text{ox (p.a.)}}^1$ ^a	$E_{\text{ox (p.c.)}}^1$ ^{a,b}
236a: R = H		-1,37	0,45	0,04
236b: R = SMe		-1,35	0,60	0,24
236c: R = S(CH ₂) ₂ S		-1,37	0,54	0,30
158		—	0,45	-0,03

^a V vs SCE; Bu₄N⁺ClO₄⁻ como electrolito soporte; CH₂Cl₂ como disolvente; 200 mV/s; p.a.: pico anódico, p.c.: pico catódico; ^b potencial de reducción (dador²⁺ → dador⁰).

Los valores obtenidos para el proceso de formación del dicatión de estas especies muestran una capacidad dadora muy semejante, en el caso del sistema **236a**, al dador **158**. Para los sistemas dador-aceptor **236b** y **236c**, la presencia de los sustituyentes SMe y S(CH₂)₂S provoca un notable desplazamiento a valores más positivos de la onda de oxidación. Este comportamiento se ajusta al descrito para otros sistemas referibles.^{109,350}

La onda obtenida para el compuesto **158** está descrita como perteneciente al salto, prácticamente simultáneo, de dos electrones para formar el dicatión, como ya hemos mencionado a lo largo de la Memoria. Dado el similar comportamiento en la oxidación de los sistemas **236a-c**, puede afirmarse que en dichos compuestos también se produce el salto casi simultáneo de dos electrones formándose el correspondiente dicatión (Esquema 64).



Esquema 64

Este hecho ha sido justificado previamente en función del cambio estructural que conlleva la formación del catión radical y del dicatión, como consecuencia de la separación de cargas por parte del espaciador quinónico.

La presencia de dos unidades de 1,3-ditiol en los compuestos **236a-c** conduce a geometrías moleculares muy distorsionadas debido a las interacciones estéricas de los anillos de 1,3-ditiol y los hidrógenos en posiciones *peri*, dando lugar a los correspondientes catión radical inestables que, inmediatamente, evolucionan a la formación del dicatión.

Asimismo, en los voltamperogramas de estos sistemas (**236a-c**) puede observarse una onda de reducción irreversible, debida, probablemente, a la reducción del grupo aldehído (Figura 135)

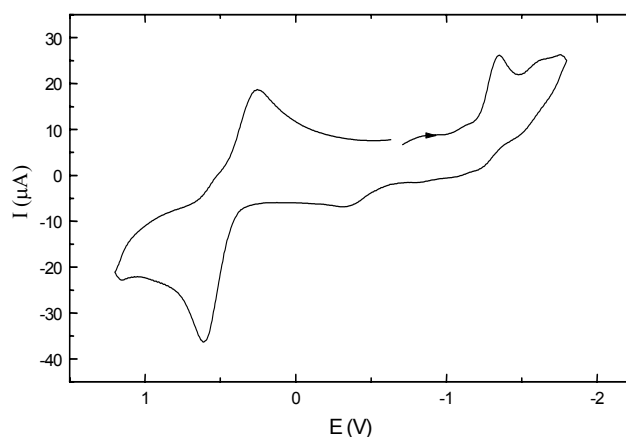


Figura 135. Voltamperograma cíclico del compuesto **236b**.

2.3.3.3.- Estudio electroquímico de los sistemas dador- π -aceptor con espaciador etilénico **237-239a-c**.

Los valores de los potenciales redox obtenidos en el estudio de voltamperometría cíclica de los compuestos D-A *p*-nitrofenilvinilénicos **237-239a-c** están recogidos en la siguiente Tabla. En ella, se incluyen los valores de los potenciales de oxidación y reducción del dador **158** y del bromuro de *p*-nitrobencil(trifenil)fosfonio, respectivamente, utilizados como sistemas dador y aceptor de referencia y medidos en las mismas condiciones experimentales.

Tabla 46. Propiedades redox de los compuestos **237-239a-c**.

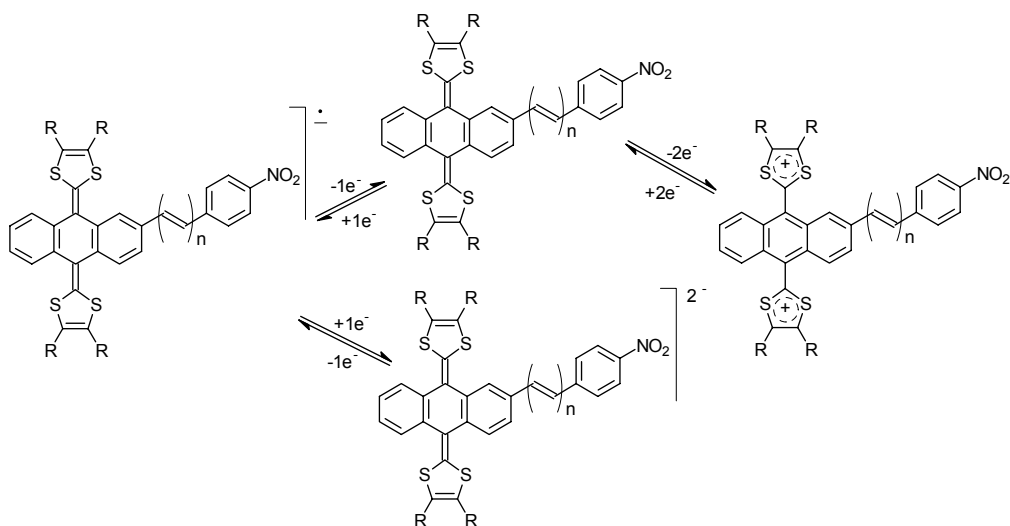
Compuestos		E_{red}^1 ^a	E_{red}^2 ^a	$E_{ox(p.a.)}^1$ ^a	$E_{ox(p.c.)}^{a,b}$
237a: R = H		-1,01	-1,49	0,51	0,13
237b: R = SMe		-1,00	-1,44	0,62	0,43
237c: R = S(CH ₂) ₂ S		-1,02	-1,47	0,64	0,38
238a: R = H		-1,01	-1,37	0,45	0,20
238b: R = SMe		-1,00	-1,42	0,62	0,43
238c: R = S(CH ₂) ₂ S		-0,97	-1,43	0,65	0,40
239a: R = H		-0,97	-1,37	0,47	0,19
239b: R = SMe		-0,93	-1,41	0,65	0,37
239c: R = S(CH ₂) ₂ S		-0,94	-1,39	0,66	0,35
158		—	—	0,45	-0,03
		-1,00	-1,57	—	—

^a V vs SCE; Bu₄N⁺ClO₄⁻ como electrolito soporte; CH₂Cl₂ como disolvente; 200 mV/s; p.a. pico anódico; p.c. pico catódico; ^b potencial de reducción (dador²⁺→dador⁰).

En estos compuestos el voltamperograma muestra una onda cuasirreversible, correspondiente a la formación del dicatión y dos ondas irreversibles, debidas a la formación del anión radical y del dianión de la subunidad aceptora (Esquema 65).

El valor de los potenciales de reducción de la subunidad aceptora mejora notablemente al sustituir el grupo aldehído por el grupo *p*-nitrobenceno.

Al igual que sucedía en los sistemas D-A comentados anteriormente, se observa un desplazamiento de la onda de oxidación de los sustituyentes en dicho fragmento cumpliendo, por tanto, el comportamiento general para este tipo de compuestos. Además, en todos los casos, la capacidad de estos dadores también disminuye en comparación con el dador **158**, debido a la presencia del grupo electroattractor.



Esquema 65

Sin embargo, los valores de los potenciales de oxidación y de reducción apenas se ven afectados por el incremento en el número de enlaces del espaciador etilénico (Figura 136).

Este hecho podría justificarse considerando la mayor separación de dichos grupos electroactivos, a pesar de que la conjugación se mantiene, a medida que vamos incrementando el número de unidades etilénicas entre ambos fragmentos.

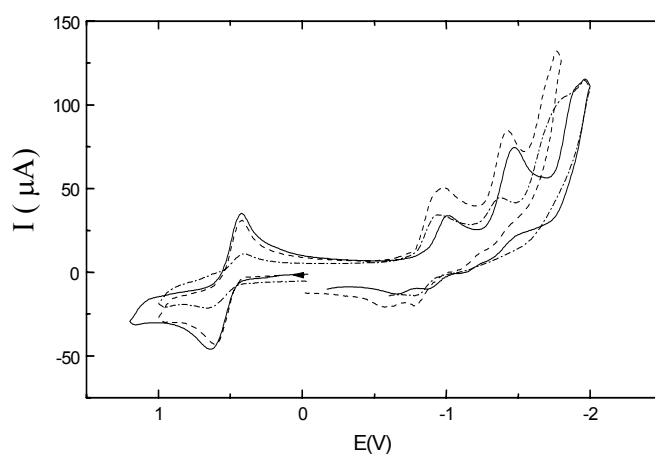


Figura 136. Voltamperograma cíclico de los nuevos sistemas *D-π-A* **237c** (—), **238c** (- - -) y **239c** (-·-·-·).

2.3.3.4.- Estudio electroquímico de los sistemas dador- π -aceptor con espaciador tiofénico 245-246a-c.

Los valores de los potenciales redox obtenidos para los compuestos **245-246a-c** se recogen en la Tabla 47, junto a los obtenidos para los compuestos de referencia. Para poder llevar a cabo un estudio comparativo, todas las medidas se han realizado utilizando las mismas condiciones experimentales, las cuales son similares a las empleadas para los estudios anteriores.

En los derivados de tiofeno **245a-c** se observa la presencia de una onda de oxidación, correspondiente a la cesión de un electrón por parte del anillo de 1,3-ditio. La presencia del grupo metiltio o etilenditio provoca un desplazamiento de dicha onda a valores más positivos.

Para los compuestos **246a-c** los potenciales de oxidación son apreciablemente menores, lo que confiere a estos compuestos un mayor carácter dador de electrones, ya que ahora en el proceso de oxidación se genera el dicatión, que es una estructura aromática muy estabilizada.

Tabla 47. Potenciales redox de los compuestos **245-246a-c**.

		E_{red}^1 ^a	E_{red}^2 ^a	E_{ox}^1 ^a (p.a.)	E_{ox}^2 ^a (p.c.)
245a: R = H		-1,10	-1,62	0,65	0,43
245b: R = SMe		-1,11	-1,61	0,73	0,53
245c: R = S(CH ₂) ₂ S		-1,08	-1,52	0,71	0,57
246a: R = H		-1,06	-1,47	0,48	-0,07
246b: R = SMe		-1,05	-1,45	0,60	0,21
246c: R = S(CH ₂) ₂ S		-1,07	-1,46	0,57	0,16
158		—	—	0,45	-0,03
		-1,00	-1,57	—	—

^a V vs SCE; Bu₄N⁺ClO₄⁻ como electrolito soporte; CH₂Cl₂ como disolvente; 200 mV/s; p.a.: pico anódico; p.c.: pico catódico.

En cuanto a los potenciales de reducción, para los compuestos **246a-c** se produce un desplazamiento anódico debido, probablemente, a la mayor separación entre ambas unidades electroactivas.

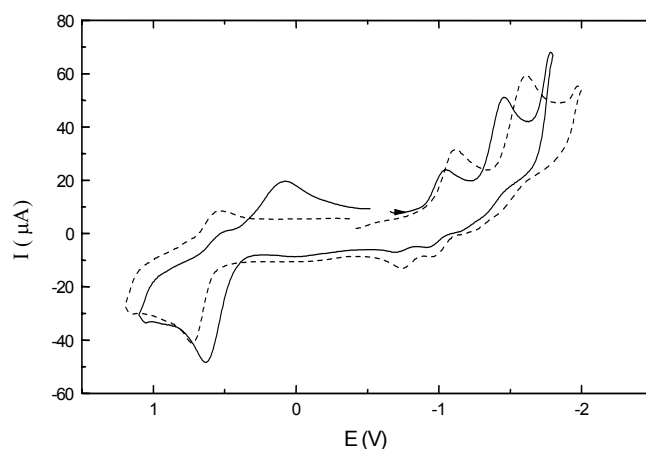


Figura 137. Voltamperograma cíclico de los compuestos **245b** (—) y **246b** (- - -).

Finalmente, el comportamiento redox del compuesto **246b** ha sido estudiado a diferentes temperaturas (35 °C, t.a., -5 °C y -78 °C). Los voltamperogramas obtenidos, para la parte de oxidación, están recogidos en la Figura 138.

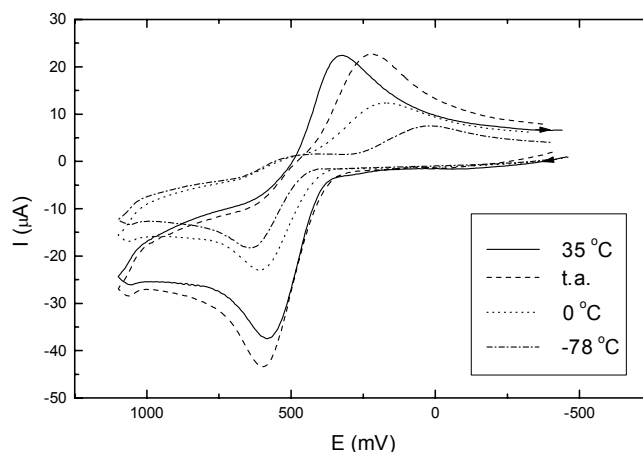


Figura 138. Voltamperograma del compuesto **246b** a diferentes temperaturas.

Puede comprobarse cómo un descenso de la temperatura provoca un desplazamiento anódico de los potenciales de oxidación [$E_{\text{ox}}(35\text{ °C}) = 0,58\text{ V}$; $E_{\text{ox}}(\text{t. a.}) = 0,60\text{ V}$; $E_{\text{ox}}(0\text{ °C}) = 0,60\text{ V}$; $E_{\text{ox}}(-78\text{ °C}) = 0,64\text{ V}$], lo que indica una mayor dificultad en la formación del dicatión. Un efecto mucho más acusado se observa en el proceso de reducción del dicatión a la forma neutra; los valores de dicho potencial se desplazan a valores mucho más negativos al disminuir la temperatura [$E_{\text{red}}(35\text{ °C}) = 0,32\text{ V}$; $E_{\text{red}}(\text{t. a.}) = 0,21\text{ V}$; $E_{\text{red}}(0\text{ °C}) = 0,17\text{ V}$; $E_{\text{red}}(-78\text{ °C}) = 0,13\text{ V}$].

= 0,02 V]. Este comportamiento se explica considerando que este proceso de reducción implica el paso de una estructura aromática y plana a otra quinónica, menos estable y muy distorsionada. Por tanto, una disminución de la temperatura provoca una mayor dificultad para este proceso, haciendo el sistema electroquímicamente más irreversible.

2.3.4.- GEOMETRÍA Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE ONL.

Para conocer la respuesta ONL de los derivados D- π -A que se recogen en las páginas anteriores, se han llevado a cabo medidas experimentales, así como cálculos de orbitales moleculares a nivel semiempírico. Estas medidas han sido realizadas por los Profs. Alcala, Garín, y Orduna, en la Universidad de Zaragoza.

2.3.4.1.- Geometría molecular y propiedades ONL para los sistemas dador- π -aceptor 237-239a-c.

Los cálculos de orbitales moleculares para las moléculas **237-239a** han sido realizados con la versión PC-GAMESS 5.3³⁶⁸ del programa GAMESS.³⁶⁹ El hamiltoniano semiempírico PM3 se ha empleado tanto en la optimización de geometrías, como en el cálculo de propiedades de óptica no lineal, por la aproximación TDHF (Time Dependent Hartree Fock).

Para calcular la geometría de las moléculas se han considerado dos posibles conformaciones **A** y **B** y las estructuras con hidrógeno como sustituyente en los anillos de 1,3-ditiol (Figura 139).

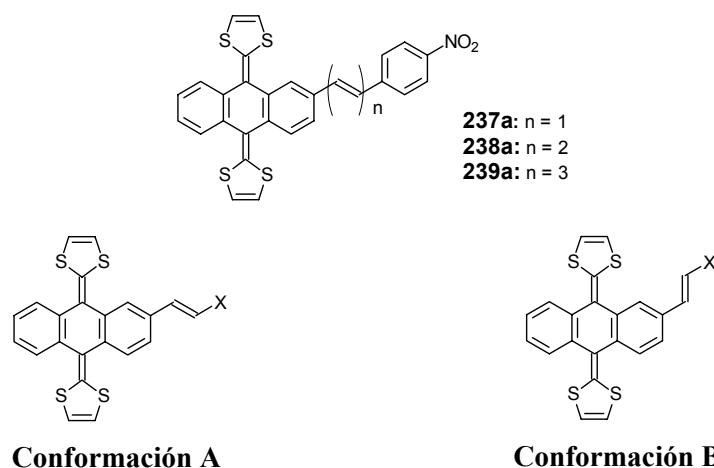


Figura 139. Conformaciones posibles en las estructuras 237-239a-c.

Los cálculos PM3 muestran, en todos los casos, preferencia por la conformación **B**, pero la diferencia en el calor de formación calculado para **A** y **B** es menor de 0,1 Kcal/mol. Por tanto, ambas conformaciones deben ser

368. A. A. Granovsky, <http://www.classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.

369. M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.*, **1993**, 14, 1347.

consideradas a la hora de calcular las propiedades ópticas no lineales. Las geometrías muestran, en todos los casos, la forma de “mariposa” ya conocida para otros derivados similares y que se puede ver en la siguiente figura, correspondiente al compuesto **239a**.

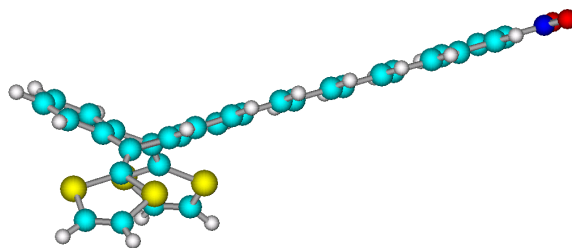


Figura 140. Geometría molecular calculada para el compuesto **239a**.

La geometría de esta molécula (**239a**) está determinada, fundamentalmente, por el fragmento dador de electrones. Como muestra la Figura 140, la conformación de mínima energía corresponde a una estructura en forma de “mariposa” no plana. La conformación plana de la molécula está fuertemente impedida por las pequeñas distancias entre los átomos de azufre y los hidrógenos en posición *peri*, siendo observada, a través de cálculos PM3, una distancia de 1,78 Å, la mitad de la distancia de van der Waals (3,60 Å).³⁷⁰ De acuerdo con estas interacciones, el anillo central adquiere una conformación de bote y la molécula adopta una estructura de mariposa donde los anillos bencénicos apuntan hacia arriba y los anillos de 1,3-ditioi hacia abajo.

En lo que se refiere a la topología de los orbitales moleculares, el HOMO se encuentra situado principalmente en el TTF extendido, mientras que el LUMO se localiza en el grupo *p*-nitrofenilo y se extiende a lo largo de la cadena polietilénica, llegando a solapar parcialmente con el HOMO y posibilitando, de esta forma, la aparición de altas hiperpolarizabilidades (Figura 141).

370. R. S. Rowland, R. Taylor, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 7384.

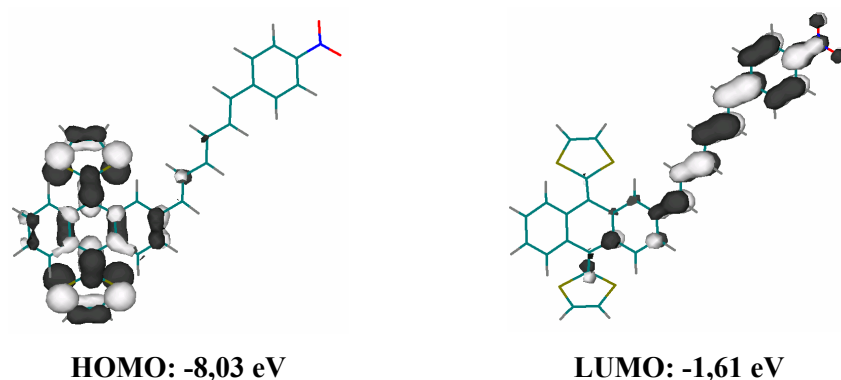


Figura 141. Orbitales HOMO-LUMO para el compuesto **239a**.

En la siguiente tabla se encuentran los resultados obtenidos de calor de formación, momento dipolar, y valores de $\mu\beta(0)$ y $\mu\beta(1,9)$ para las moléculas **237-239a-c** en las dos posibles conformaciones:

Tabla 48. Valores de los calores de formación, momento dipolar e hiperpolarizabilidades calculados para los compuestos **237-239a-c**.

	Conformación A				Conformación B			
	ΔH_f^a	μ^b	$\mu\beta(0)^c$	$\mu\beta(1,9)^c$	ΔH_f^a	μ^b	$\mu\beta(0)^c$	$\mu\beta(1,9)^c$
237a	178,32	6,74	290	394	178,27	6,73	288	394
237b	182,44	7,22	361	488	182,37	7,20	354	480
237c	199,05	7,38	367	501	199,01	7,40	359	491
238a	192,23	6,78	382	529	192,20	6,78	382	530
238b	196,31	7,29	466	640	196,24	7,25	452	623
238c	212,93	7,43	468	648	212,95	7,32	432	598
239a	206,11	6,87	485	684	206,09	6,85	484	685
239b	210,22	7,35	568	794	210,16	7,30	554	777
239c	226,81	7,54	578	815	226,76	7,54	567	801

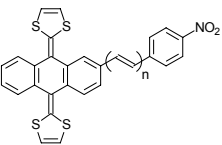
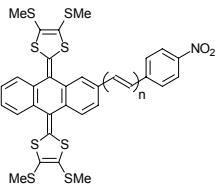
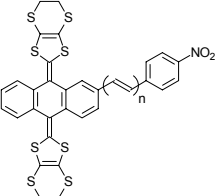
^a Kcal/mol; ^b Debye; ^c 10^{-48} e.s.u.

Como puede verse, los valores del momento dipolar (μ) e hiperpolarizabilidad (β) prácticamente no varían al pasar de una a otra conformación. Por otra parte, el valor del momento dipolar aumenta muy débilmente al aumentar la longitud de la

cadena olefinica, lo cual indica que, si bien la distancia entre cargas en el estado fundamental aumenta al aumentar la longitud de la cadena, la carga soportada por el dador y el aceptor debe disminuir al pasar de **237** a **239**.

En cuanto a los valores experimentales de hiperpolarizabilidad molecular de estos cromóforos, se han determinado mediante la técnica EFISH, empleando CH_2Cl_2 como disolvente. La luz utilizada fue de 1907 nm, para evitar los posibles efectos de resonancia que podrían aumentar erróneamente el valor de la respuesta ONL.

Tabla 49. Propiedades de ONL de segundo orden en los derivados **237-239a-c**.

Compuesto	$\mu\beta_{\text{exp}}^a$	$\mu\beta(0)_{\text{exp}}^a$
 237a: n = 1	180	140
238a: n = 2	230	180
239a: n = 3	324	247
 237b: n = 1	212	163
238b: n = 2	360	277
239b: n = 3	350	270
 237c: n = 1	205	155
238c: n = 2	255	191
239 c: n = 3	331	250

^a En CH_2Cl_2 , a $\lambda = 1,907 \mu\text{m}$ y en esu $\times 10^{-48}$.

Como puede verse en los datos recogidos en las Tablas 48 y 49, los valores experimentales coinciden con los teóricos en el comportamiento general de este tipo de sistemas. No obstante, los valores calculados sobrestiman la medida experimental.

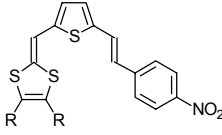
El dato más significativo de este estudio es el incremento de los valores de $\mu\beta$ y de $\mu\beta(0)$ con el aumento de la conjugación. Además, la sustitución de los hidrógenos en el grupo ditiol por los grupos SMe y etilenditio produce un aumento notable en los valores de $\mu\beta$, aunque no aumenta el valor de $\lambda_{\text{máx}}$ (Tabla 37).

Este efecto tiene una doble ventaja, ya que, junto a la mejora de la respuesta ONL no se produce una disminución de la transparencia en los espectros electrónicos de los compuestos estudiados.

2.3.4.2.-Geometría molecular y propiedades ONL para los sistemas dador- π -aceptor **245a-c**.

Las medidas experimentales de la hiperpolarizabilidad molecular (β) de los compuestos **245a-c** se han llevado a cabo utilizando las mismas condiciones que para los derivados **237-239a-c**. Los resultados obtenidos se encuentran recogidos en la Tabla 50.

Tabla 50. Valores experimentales de $\mu\beta$ obtenidos para los derivados **245a-c**.

Compuesto		λ (nm) ^a	$\mu\beta$ ^b	$\mu\beta$ (0) ^b
	245a: R = H	486	315	219
	245b: R = SMe	487	470	323
	245c: R = (SCH ₂) ₂	482	370	266

^a En CH₂Cl₂; ^b Unidades: esu x 10⁻⁴⁸.

De los valores de la Tabla, puede observarse cómo la sustitución en el anillo de 1,3-ditioi hace que se produzca un aumento en el valor de la hiperpolarizabilidad también para estos derivados, tal y como sucede para otras estructuras análogas descritas en la literatura.^{305e,357}

Para obtener los valores de la hiperpolarizabilidad a frecuencia cero, se han llevado a cabo cálculos teóricos de estos derivados. Cabe destacar que cuando se utilizó el método semiempírico PM3 no se obtuvieron buenos resultados, ya que dicho método predecía una disposición *anti* de los enlaces C=C y el azufre del tiofeno, hecho que no coincide con lo descrito mediante difracción de rayos-X, para el 2-formiltiofeno,³⁷¹ en el cual el grupo aldehído está en una disposición *sin* respecto al azufre del tiofeno. Asimismo, en el compuesto 2,5-bis-(1,4-ditiofulven-6-il)tiofeno,³⁷² los fragmentos de 1,3-ditioi presentan una disposición relativa *sin-sin*.

371. R. Benasi, V. Folli, L. Schenetti, F. Taddei, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **1987**, 41, 75.

372. J. Roncali, L. Rasmussen, C. Thobie-Gautier, P. Frère, H. Brisset, M. Sallé, J. Becher, O. Simonsen, T. K. Hansen, A. Benahmed-Gasmi, J. Orduna, J. Garín, M. Jubault, A. Gorgues, *Adv. Mater.*, **1994**, 6, 841.

También, se ha observado una disposición similar, mediante difracción de rayos-X, en el 2-cloro-5-tricianoviniltiofeno.³⁷³

Por tanto, para los cálculos semiempíricos realizados utilizando FP-PM3 y MOPAC 6,0 se ha empleado la conformación que parece más realista. Para ésta, se obtiene un valor de $\mu\beta(0) = 397,5 \times 10^{-48}$ esu para **245a**, mostrando la misma correlación entre medidas experimentales y teóricas que los derivados **237-239a-c**.

Estos cálculos muestran también el solapamiento entre los orbitales HOMO y LUMO que, como hemos visto, es un requisito imprescindible para obtener buenas respuestas ONL en cromóforos “push-pull” (Figura 142).

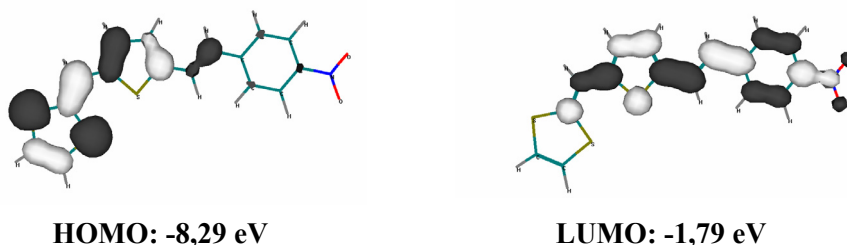


Figura 142. Composición de OM frontera para el compuesto **245a**.

Los valores de $\mu\beta$ obtenidos experimentalmente y los valores de $\mu\beta(0)$ determinados teóricamente, indican que los compuestos en los que se combinan anillos de 1,3-ditio, como fragmento dador, y nitrobenzeno como fragmento aceptor, conectados por un espaciador tiofénico, tienen un buen comportamiento como materiales con propiedades de ONL. Sin embargo, es preciso indicar que los valores obtenidos no mejoran los encontrados para los sistemas D- π -A en los que el grupo aceptor es diciano o tricianovinilo.

2.3.4.3.- Geometría molecular y propiedades ONL para los sistemas **246a-c**.

Para el cálculo de la geometría molecular de estos compuestos existen ocho posibles conformaciones. La conformación más estable para **246a** es la que se muestra en la Figura 143, pero la diferencia de calor de formación entre todas ellas no supera 1,5 Kcal/mol.

La estructura presenta el plegamiento normal en este tipo de estructuras (tipo mariposa) debido a la presencia de los anillos de 1,3-ditio, como se aprecia en todos los compuestos de la presente Memoria.

373. A. I. de Lucas, N. Martín, P. de Miguel, C. Seoane, A. Albert, F. H. Cano, *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5, 1145.

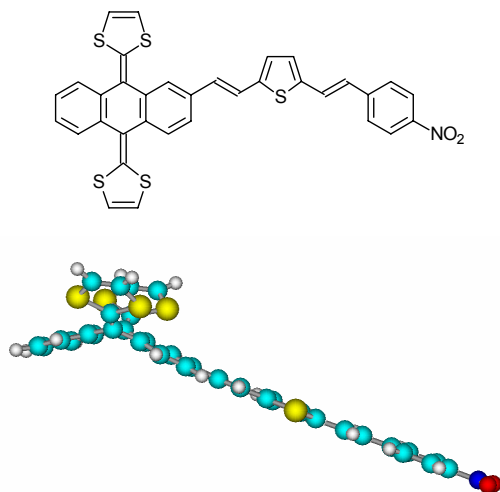


Figura 143. Geometría molecular calculada para el compuesto **246a**.

Por otra parte, la topología de los orbitales HOMO y LUMO es la que aparece representada en la Figura 144.

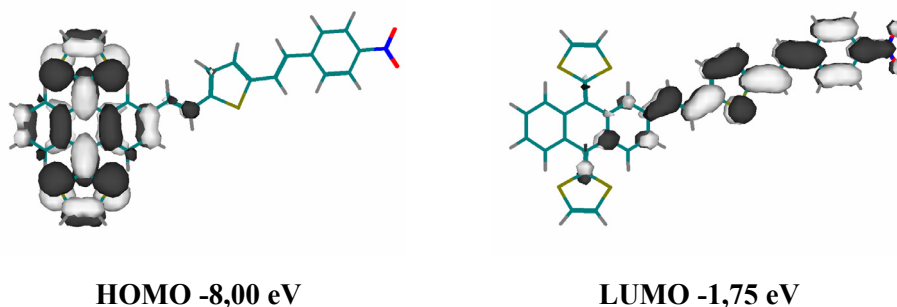


Figura 144. Orbitales HOMO-LUMO para el compuesto **246a**.

Se observa cómo el HOMO reside principalmente en el fragmento de TTF π -extendido, mientras que el LUMO está localizado sobre la subunidad aceptora.

La diferente localización de estos orbitales indica el carácter de transferencia de carga de la transición HOMO-LUMO y muestra el solapamiento de estos orbitales, necesario para conseguir elevadas respuestas ONL de segundo orden.

Los valores para ONL calculados en MOPAC 6,0 por FP-PM3 para la conformación recogida en la Figura 143, son: $\mu = 7,18$ D, $|\beta| = 78,3 \times 10^{-30}$ esu,

$\beta_{\text{vec}} = 76,6 \times 10^{-30}$ y $\mu\beta(0) = 550 \times 10^{-48}$ esu. Los valores para las otras conformaciones son similares, y se encuentran entre 479 y 534×10^{-48} esu.

Por último, cabe comentar que las medidas experimentales de β para los compuestos **246a-c**, en las condiciones empleadas para las estructuras **237a-c**, **238a-c**, **239a-c**, y **245a-c**, muestran un comportamiento anómalo, por lo que en estos momentos se están realizando en diferentes condiciones. Sin embargo, la menor solubilidad de estos compuestos podría ser la responsable de estas dificultades.

En general, los buenos valores de respuesta ONL encontrados en estos sistemas D-A derivados de TTF π -extendido, muestran unas tendencias futuras muy prometedoras si consideramos, por ejemplo, la incorporación de fragmentos aceptores más potentes o la utilización de sistemas multi-TTF.

Además, la elevada estabilidad térmica de estas estructuras, especialmente la de **246a-c** (P.f. > 400 °C), hace que puedan considerarse como moléculas muy atractivas para su incorporación en polímeros polarizados. En éstos, dada la naturaleza redox y estable del TTF π -extendido, podrían presentar un efecto interruptor, actuando como materiales con propiedades ONL en función del potencial eléctrico aplicado.

2.4. Parte Experimental

2.4.1.- TÉCNICAS GENERALES UTILIZADAS.

Las técnicas generales empleadas han sido descritas en el apartado 1.4.1. de la presente Memoria.

- *Medidas de hiperpolarizabilidad molecular (β)*. Estas medidas se han llevado a cabo en el Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Zaragoza-ICMA por el grupo del Prof. R. Alcalá. Para ello se ha empleado un láser Nd:YAG pulsado, modelo YG781C-10 de Quantel.

- *Método computacional*. Los cálculos de hiperpolarizabilidad por métodos semiempíricos han sido realizados en la Universidad de Zaragoza por los Profs. J. Garín y J. Orduna, utilizando los métodos “Finite Field” y PM3 presentes en el paquete de programas MOPAC 6.0. Las geometrías moleculares empleadas en los cálculos han sido optimizadas por el método PM3. Para los cálculos *ab initio* se ha utilizado el programa GAUSSIAN 94, siendo optimizadas las geometrías utilizando la base 3-21G* a nivel Hartree-Fock. Los cálculos de energía y topología de los orbitales se han realizado por el método DFT utilizando el funcional B3YLP y estas mismas geometrías.

2.4.2.- SISTEMAS DADOR- π -ACEPTOR DERIVADOS DE TTFs π -EXTENDIDOS CON ESPACIADORES VINÍLICOS.

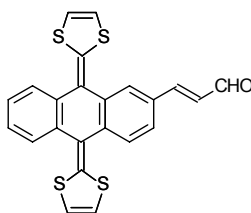
2.4.2.1.- Síntesis de dadores π -extendidos formil sustituidos.

2.4.2.1.1.- Síntesis de sistemas dadores formilvinil sustituidos.^{111b}

Procedimiento general.-

Una disolución de trifenilfosforanilidenacetaldehído (1 mmol) y el compuesto **148a-c** (0,5 mmol) sintetizado previamente se mantiene a reflujo de tolueno (20 mL), bajo atmósfera de argón, durante 12 horas. Transcurrido este tiempo, se deja que la mezcla de reacción alcance temperatura ambiente y se añade hexano (30 mL), produciéndose la precipitación del óxido de trifenilfosfina, el cual es eliminado por filtración. Se elimina el disolvente a presión reducida y el residuo se purifica por cromatografía de columna sobre gel de sílice utilizando como eluyente CH_2Cl_2 .

2-(E-2-formilvinil)-9,10-bis(1,3-ditio1-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (235a).



Rdto.: 58 %.

P.f.: 265-267 °C (desc.).

IR (KBr): 1675 (CHO), 1625, 1600, 1545, 1505, 1450, 1420, 1130, 975, 805, 760, 655 cm^{-1} .

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 9,71 (d, 1H, $J = 7,7$ Hz, CHO); 7,89 (d, 1H, $J = 1,5$ Hz, ArH); 7,70 (d, 1H, $J = 9,2$ Hz, ArH); 7,72-7,69 (m, 2H, ArH); 7,47 (d, 1H, $J = 16,1$ Hz, CH); 7,44 (dd, 1H, $J_1 = 9,2$ Hz, $J_2 = 1,5$ Hz, ArH); 7,31-7,28 (m, 2H, ArH); 6,75 (dd, 1H, $J_1 = 16,1$ Hz, $J_2 = 7,7$ Hz, CH); 6,30 (d, 4H, $J = 6,6$ Hz, 4CH).

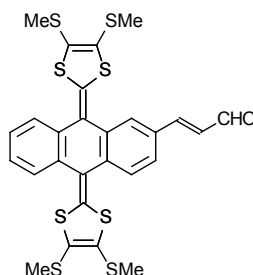
^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3), δ : 193,5 (CHO); 152,3; 138,1; 136,9; 136,0; 134,8; 131,3; 128,1; 126,3; 126,2; 126,1; 125,4; 124,9; 124,8; 124,6; 121,3; 121,0; 117,4; 117,2; 116,8.

EM (IE) m/z : 434 (M^+ , 100).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 456 (4,74), 398 (4,87), 306 (5,02), 270 (4,96), 234 (4,98) nm.

Análisis calculado para $C_{23}H_{14}OS_4$: % C: 63,56; % H: 3,25. Encontrado: % C: 63,33 ; % H: 3,87 %.

2-(*E*-2-formilvinil)-9,10-bis(4,5-dimetiltio-1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (235b).



Rdto.: 72 %.

P.f.: 270-272 °C (desc.).

IR (KBr): 1675 (CHO), 1625, 1600, 1530, 1500, 1455, 1425, 1130, 975, 900, 815, 760 cm^{-1} .

1H -RMN (300 MHz, $CDCl_3$), δ : 9,75 (d, 1H, $J = 7,2$ Hz, CHO); 7,74 (d, 1H, $J = 1,2$ Hz, ArH); 7,64 (d, 1H, $J = 7,8$ Hz, ArH); 7,58 (d, 1H, $J = 15,9$ Hz, CH); 7,60-7,56 (m, 2H, ArH); 7,52 (dd, 1H, $J_1 = 7,8$ Hz; $J_2 = 1,2$ Hz, ArH); 7,36-7,33 (m, 2H, ArH); 6,78 (dd, 1H, $J_1 = 15,9$ Hz, $J_2 = 7,2$ Hz, CH); 2,41 (s, 12H, 4SCH₃).

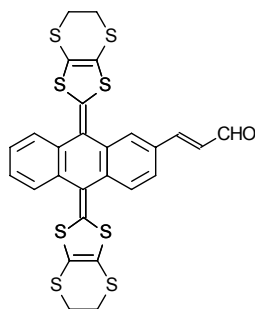
^{13}C -RMN (62 MHz, $CDCl_3$), δ : 193,9 (CHO); 152,3; 137,5; 136,0; 134,2; 133,0; 131,7; 128,6; 126,7; 126,1; 125,6; 125,5; 125,4; 123,0; 19,4 (SCH₃); 19,2 (SCH₃).

EM (IE) m/z : 618 (M^+ , 100).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 462 (4,80), 406 (4,85), 308 (5,04), 268 (5,09), 234 (5,12) nm.

Análisis calculado para $C_{27}H_{22}OS_8$: % C: 52,39; %H: 3,58. Encontrado: % C: 52,73; % H: 3,63 %.

2-(E-2-formilvinil)-9,10-bis(4,5-etilenditio-1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantra-ceno (235c).



Rdto.: 56 %.

P.f.: 265-267 °C (desc.).

IR (KBr): 1675 (CHO), 1625, 1600, 1545, 1505, 1455, 1420, 1290, 1125, 975, 925, 815, 760 cm^{-1} .

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 9,74 (d, 1H, $J = 7,7$ Hz, CHO); 7,69 (d, 1H, $J = 1,5$ Hz, ArH); 7,57 (d, 1H, $J = 8,0$ Hz, ArH); 7,52 (d, 1H, $J = 15,9$ Hz, CH); 7,54-7,50 (m, 2H, ArH); 7,51 (dd, 1H, $J_1 = 8,0$ Hz, $J_2 = 1,5$ Hz, ArH); 7,49-7,32 (m, 2H, ArH); 6,79 (dd, 1H, $J_1 = 15,9$ Hz, $J_2 = 7,7$ Hz, CH); 3,29 (s, 8H, 4SCH₂).

^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3), δ : 193,5 (CHO); 151,9; 137,3; 135,3; 134,2; 134,1; 132,0; 131,7; 131,1; 126,5; 126,0; 125,5; 125,2; 123,1; 122,9; 111,1; 110,9; 29,6 (SCH₂), 29,4 (SCH₂).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 476 (5,14), 420 (5,13), 310 (5,37), 272 (5,37), 244 (5,36) nm.

Análisis calculado para $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{OS}_8$: % C: 52,74; % H: 2,95. Encontrado: %C: 53,20; % H: 3,17.

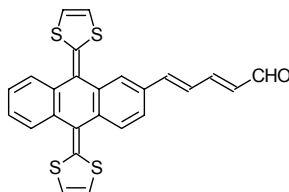
2.4.2.1.2.- Síntesis de sistemas dadores formilbutadienil sustituidos.

Procedimiento general.-

Una disolución de trifenilfosforanilidenacetaldehído (0,9 mmol) y el correspondiente sistema carbonílico sintetizado previamente (**235a-c**) (0,3 mmol) en tolueno (25 mL) se mantiene a reflujo, bajo atmósfera de argón, durante 16 horas. Transcurrido este tiempo, se deja que la mezcla de reacción alcance temperatura ambiente. A continuación, se elimina el disolvente a presión reducida, se lava el crudo de reacción con H_2O (50 mL) y se extrae con CH_2Cl_2 (3 x 50 mL). Se seca la fase orgánica sobre MgSO_4 y el disolvente es eliminado a presión

reducida. El producto se purifica mediante cromatografía de columna sobre gel de sílice y utilizando CH_2Cl_2 como eluyente.

2-(4-formil-1,3-butadienil)-9,10-bis(1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (236a).



Rdto.: 65%.

P.f.: 190-193 °C (desc.).

IRTF (KBr): 1670 (CHO), 1655, 1618, 1585, 1545, 1500, 1452, 1287, 1151, 1119, 1012, 987, 800, 756, 646, 615 cm^{-1} .

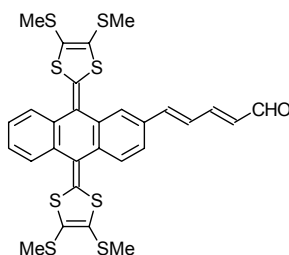
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 9,64 (d, 1H, $J = 8,0$ Hz, CHO); 7,86 (d, 1H, $J = 1,5$ Hz, ArH); 7,74-7,64 (m, 3H, ArH); 7,57-7,54 (m, 1H, ArH); 7,43 (dd, 1H, $J_1 = 8,1$ Hz, $J_2 = 1,5$ Hz, ArH); 7,35-7,29 (m, 2H, ArH y CH); 7,08-7,03 (m, 2H, 2CH); 6,36-6,33 (m, 4H, 4CH); 6,30 (dd, 1H, $J_1 = 15,1$ Hz, $J_2 = 9,1$ Hz, CH).

^{13}C -RMN (50 MHz, CDCl_3), δ : 167,7 (CHO); 152,2; 142,2; 139,2; 136,7; 136,0; 135,1; 133,1; 132,4; 131,4; 130,9 (2C); 128,8 (2C); 126,1; 126,0; 125,4; 124,9; 123,8; 121,6; 121,5; 117,4; 117,3; 116,9; 114,0.

EM (IE) m/z : 460 (M^+ , 100)

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 460 (4,19), 408 (4,40), 336 (4,57), 286 (4,22), 244 (4,37) nm.

2-(4-formil-1,3-butadienil)-9,10-bis(4,5-dimetiltio-1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (236b).



Rdto: 34%.

P.f.: 185-187 °C.

IRTF (KBr): 2924, 2852, 1676 (CHO), 1657, 1612, 1597, 1562, 1547, 1529, 1510, 1493, 1444, 1412, 1394, 1319, 1275, 1262, 1151, 1117, 1012, 981, 769, 756 cm^{-1} .

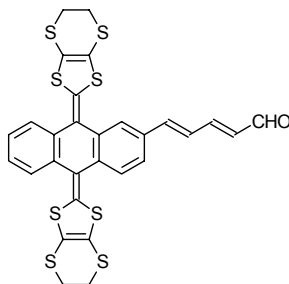
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 9,63 (d, 1H, $J = 8,1$ Hz, CHO); 7,75-7,70 (m, 1H, ArH); 7,67 (s, 1H, ArH); 7,63-7,53 (m, 3H, ArH); 7,45 (d, 1H, $J = 8,4$ Hz, ArH); 7,36-7,32 (m, 2H, ArH y CH); 7,07-7,04 (m, 2H, 2CH); 6,32 (dd, 1H, $J_1 = 15,1$ Hz, $J_2 = 8,1$ Hz, CH); 2,40 (s, 12H, 4SCH₃).

^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3), δ : 167,8 (CHO); 151,9; 141,8; 135,9; 135,3; 134,3; 133,5; 132,6; 132,4; 131,9; 131,8; 130,9 (2C); 128,8 (2C); 126,8; 126,5; 126,4; 126,1; 125,9; 125,8; 125,4; 125,3; 124,4; 123,0; 19,2 (2SCH₃); 19,1 (2CH₃).

EM (IE) m/z : 644 (M^+ , 100).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 462 (4,22), 412 (4,32), 340 (4,52), 284 (4,29), 244 (4,44) nm.

2-(4-formil-1,3-butadienil)-9,10-bis(4,5-etilenditio-1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (236c).



Rdto.: 35%.

P.f.: 190-192 $^{\circ}\text{C}$ (desc.).

IRTF (KBr): 2924, 2854, 1728 (CHO), 1672, 1618, 1599, 1508, 1460, 1379, 1277, 1121, 1074, 1040, 1007, 980, 754, 706, 679, 611 cm^{-1} .

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 9,64 (d, 1H, $J = 7,9$ Hz, CHO); 7,74-7,69 (m, 1H, ArH); 7,63 (s, 1H, ArH); 7,56-7,48 (m, 3H, ArH); 7,44 (dd, 1H, $J_1 = 8,0$ Hz, $J_2 = 1,5$ Hz, ArH); 7,37-7,32 (m, 2H, ArH y CH); 6,37-6,28 (m, 2H, 2CH); 6,32 (dd, 1H, $J_1 = 15,2$ Hz, $J_2 = 8,0$ Hz, CH); 3,31 (s, 8H, 4SCH₂).

^{13}C -RMN (50 MHz, CDCl_3), δ : 167,7 (CHO); 151,9; 141,8; 135,9; 135,3; 134,4; 133,6; 132,4; 131,7; 130,9 (2C); 130,6; 128,8 (2C); 126,5; 126,4; 126,0; 125,6; 125,5; 124,4; 123,4; 111,3; 111,2; 111,0; 110,7; 29,6 (4SCH₂).

EM (IE) m/z : 640 (M^+ , 67).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 468 (4,38), 426 (4,44), 344 (4,70), 286 (4,51), 242 (4,69) nm.

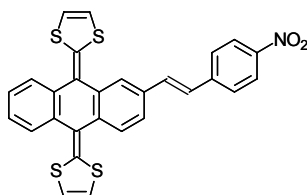
2.4.2.2.- Síntesis de sistemas dador- π -aceptor *p*-nitrofeniloligoénicos.

2.4.2.2.1.- Síntesis de sistemas dador- π -aceptor *p*-nitrofenilvinilénicos.

Procedimiento general.-

Se disuelven, bajo atmósfera de argón, bromuro de 4-nitrobenzil-(trifenil)fosfonio (268 mg, 0,56 mmol) y *terc*butóxido potásico (149 mg, 1,33 mmol) en 25 mL de tolueno, manteniendo la reacción a reflujo durante 30 minutos. Transcurrido este tiempo, se adiciona una disolución del aldehído correspondiente (**148a-c**) (0,22 mmol) en tolueno (10 mL). Una vez finalizada la adición, la reacción se mantiene a reflujo durante 16 horas. Pasado este tiempo, se deja que la mezcla de reacción alcance temperatura ambiente, se elimina el disolvente a presión reducida, y el crudo de la reacción se lava con H₂O (50 mL) y se extrae con CH₂Cl₂ (3 x 50 mL). La fase orgánica se seca sobre MgSO₄ y el disolvente es eliminado a presión reducida. El producto se purifica mediante columna cromatográfica sobre gel de sílice utilizando una mezcla hexano/CH₂Cl₂ (1/1) como eluyente.

2-(2-p-nitrofenilvinil)-9,10-bis(1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (237a).



Rdto.: 75%.

P.f.: 206-208 °C (desc.).

IRTF (KBr): 1591, 1543, 1508 (NO₂), 1456, 1419, 1338 (NO₂), 1259, 1107, 1026, 951, 866, 843, 802, 756, 690, 650, 634 cm⁻¹.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ : 8,23 (d, 2H, J = 8,5 Hz, ArH); 7,90 (s, 1H, ArH); 7,74-7,70 (m, 3H, ArH); 7,66 (d, 2H, J = 8,5 Hz, ArH); 7,45 (d, 1H, J = 7,6 Hz, ArH); 7,34-7,29 (m, 2H, ArH); 7,31 (d, 1H, J = 16,2 Hz, CH); 7,18 (d, 1H, J = 16,2 Hz, CH); 6,34 (s, 4H, 4CH).

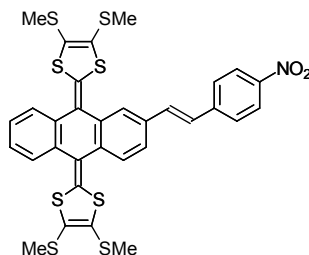
¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃), δ : 146,6; 143,9; 136,6; 136,3; 136,2; 136,0; 135,9; 135,4; 135,2; 135,1; 133,7; 133,0; 126,8 (2C); 126,1 (2C); 125,4; 124,9 (2C); 124,2 (2C); 123,3; 121,8; 121,7; 117,4; 117,3; 117,2; 116,9.

EM (IE) m/z : 527 (M⁺, 5), 497 (M⁺-30, 100).

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{\max} (log ϵ): 486 (3,97), 410 (4,31), 352 (4,34), 234 (4,33) nm.

Análisis calculado para $C_{28}H_{17}S_4NO_2$: %C: 60,16%; %H: 4,76; %N: 2,00; % S: 18,35. Encontrado: % C: 60,39; % H: 4,51; % N: 2,24; %S: 18,57.

2-(2-*p*-nitrofenilvinil)-9,10-bis(4,5-dimetiltio-1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidro-antraceno (237b).



Rdto.: 97%.

P.f.: 242-245 °C (desc.).

IRTF (KBr): 2922, 2852, 1629, 1591, 1560, 1512 (NO_2), 1491, 1458, 1450, 1419, 1381, 1338 (NO_2), 1281, 1109, 966, 835, 771, 746, 694, 682, 671 cm^{-1} .

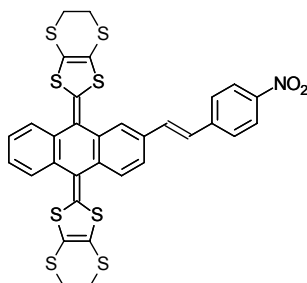
1H -RMN (300 MHz, $CDCl_3$), δ : 8,25 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz, ArH); 7,71 (s, 1H, ArH); 7,68 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz, ArH); 7,60-7,56 (m, 2H, ArH); 7,58 (d, 1H, $J = 8,5$ Hz, ArH); 7,49 (dd, 1H, $J_1 = 8,5$ Hz, $J_2 = 1,5$ Hz, ArH); 7,36-7,31 (m, 2H, ArH); 7,32 (d, 1H, $J = 16,1$ Hz, CH); 7,19 (d, 1H, $J = 16,1$ Hz, CH); 2,42-2,39 (m, 12H, 4SCH₃).

^{13}C -RMN (50 MHz, $CDCl_3$), δ : 146,8; 143,7; 135,2; 135,0; 134,4; 134,2; 132,7; 132,0; 131,6; 130,6; 129,8; 127,4; 126,9; 126,6; 126,5; 126,4; 126,1; 125,9; 125,7; 125,4; 125,3; 125,0; 124,2; 124,1; 124,0; 123,8; 123,3; 123,1; 19,3 (4SCH₃).

EM (IE) m/z : 711 (M^+ , 25), 681 ($M^+ - 30$, 12).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 416 (4,48), 356 (4,62), 234 (4,64) nm.

2-(2-*p*-nitrofenilvinil)-9,10-bis(4,5-etilenditio-1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidro-antraceno (237c).



Rdto.: 61%.

P.f.: 208-210 °C (desc.).

IRTF (KBr): 2924, 2852, 1630, 1593, 1562, 1547, 1510 (NO₂), 1450, 1338 (NO₂), 1279, 1109, 852, 756, 694, 634 cm⁻¹.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 8,24 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz, ArH); 7,72-7,64 (m, 3H, ArH); 7,59-7,44 (m, 4H, ArH); 7,40-7,28 (m, 2H, ArH); 7,32 (d, 1H, *J* = 16,8 Hz, CH); 7,18 (d, 1H, *J* = 16,8 Hz, CH); 3,31 (s, 8H, 4SCH₂).

¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃), δ: 146,8; 144,0; 143,8; 135,3; 135,1; 134,6; 134,4; 134,3; 132,8; 130,7; 130,4; 130,0; 128,7; 127,0; 126,6; 126,5; 126,0; 125,5; 125,0; 124,2; 124,1; 124,0; 123,7; 123,6; 111,2; 111,1; 111,0; 110,7; 29,6 (4SCH₂).

EM (IE) *m/z*: 707 (M⁺, 99).

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (log ε): 432 (4,44), 358 (4,56), 248 (4,63) nm.

Análisis calculado para C₃₂H₂₁S₈NO₂: % C: 54,3; %H: 3,0; % N: 2,0. Encontrado: % C: 55,2; % H: 3,5; % N: 2,2.

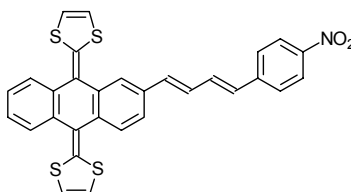
2.4.2.2.2.- Síntesis de sistemas dador- π -aceptor *p*-nitrofenilbutadiénicos.

Procedimiento general.-

Una disolución de bromuro de 4-nitrobencil(trifenil)fosfonio (210 mg, 0,44 mmol) y *terc*butóxido potásico (120 mg, 1,07 mmol) en 25 mL de tolueno se mantiene, bajo atmósfera de argón, a reflujo durante 30 minutos, transcurridos los cuales se adiciona el derivado de TTF π -extendido correspondiente (**235a-c**) (0,18 mmol) disuelto en 10 mL de tolueno y se mantiene la reacción a reflujo durante 16 horas. Pasado este tiempo, se permite que la reacción alcance temperatura ambiente. A continuación, se elimina el disolvente a presión reducida y el residuo resultante se lava con H₂O (50 mL) y se extrae con CH₂Cl₂ (3 x 50 mL). La fase orgánica se seca sobre MgSO₄ y el disolvente se elimina a presión reducida.

El producto final se purifica por columna cromatográfica sobre gel de sílice, utilizando una mezcla hexano/CH₂Cl₂ (1/1) como eluyente.

2-(4-*p*-nitrofenil-1,3-butadienil)-9,10-bis(1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (238a).



Rdto.: 64%.

P.f.: 190-192 °C (desc.).

IRTF (KBr): 1583, 1543, 1508 (NO₂), 1450, 1338 (NO₂), 1275, 1181, 1107, 984, 852, 812, 758, 746 cm⁻¹.

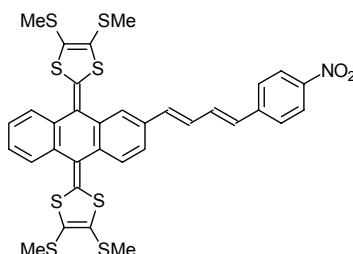
¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 8,20 (d, 2H, *J* = 8,6 Hz, ArH); 7,82 (s, 1H, ArH); 7,73-7,64 (m, 3H, ArH); 7,56 (d, 2H, *J* = 8,6 Hz, ArH); 7,37 (d, 1H, *J* = 8,0 Hz, ArH); 7,33-7,29 (m, 2H, ArH); 7,15 (dd, 1H, *J*₁ = 15,2 Hz, *J*₂ = 10,4 Hz, CH); 7,02 (dd, 1H, *J*₁ = 14,8 Hz, *J*₂ = 10,4 Hz, CH); 6,85 (d, 1H, *J* = 14,8 Hz, CH); 6,73 (d, 1H, *J* = 15,2 Hz, CH); 6,33 (s, 4H, 4CH).

¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃), δ: 146,5; 144,0; 136,0; 135,9; 135,5; 135,2; 135,1; 134,2; 133,9; 130,6; 130,0; 129,8; 128,2; 127,9; 127,5; 126,6; 126,1; 126,0; 125,3; 124,9; 124,6; 124,3; 124,2; 123,0; 122,0; 121,9; 117,4; 117,3; 117,2; 117,0.

EM (IE) *m/z*: 553 (M⁺, 100), 523 (M⁺-30, 11).

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (log ε): 496 (4,15), 418 (4,55), 378 (4,53), 238 (4,44) nm.

2-(4-*p*-nitrofenil-1,3-butadienil)-9,10-bis(4,5-dimetiltio-1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (238b).



Rdto.: 95%.

P.f.: 170-173 °C (desc.).

IRTF (KBr): 2920, 2852, 1637, 1585, 1560, 1508 (NO₂), 1490, 1450, 1419, 1337 (NO₂), 1279, 1109, 987, 854, 756, 611 cm⁻¹.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 8,21 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz, ArH); 7,64 (s, 1H, ArH); 7,60-7,54 (m, 5H, ArH); 7,41 (d, 1H, *J* = 8,1 Hz, ArH); 7,36-7,29 (m, 2H, ArH); 7,16 (dd, 1H, *J*₁ = 15,0 Hz, *J*₂ = 10,0 Hz, CH); 7,03 (dd, 1H, *J*₁ = 15,4 Hz, *J*₂ = 10,0 Hz, CH); 6,85 (d, 1H, *J* = 15,0 Hz, CH); 6,76 (d, 1H, *J* = 15,4 Hz, CH); 2,41 (s, 12H, 4SCH₃).

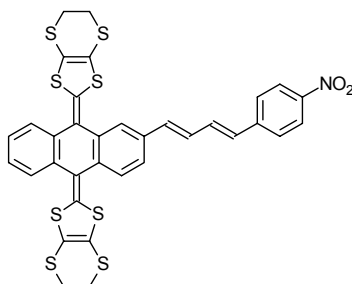
¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃), δ: 146,6; 143,8; 135,5; 135,1; 134,8; 134,6; 134,4; 133,7; 132,3; 132,1; 131,7; 131,4; 130,4; 128,6; 128,3; 127,5; 126,6; 126,5; 126,4; 126,0; 125,8; 125,4; 125,3; 125,1; 124,6; 124,2; 124,1; 123,7; 123,5; 123,3; 19,2 (2SCH₃); 19,0 (2SCH₃).

EM (IE) *m/z*: 737 (M⁺, 39), 707 (M⁺-30, 46).

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (log ε): 454 (4,43), 420 (4,58), 378 (4,59), 240 (4,54) nm.

Análisis calculado para C₃₄H₂₇S₈NO₂: % C: 55,3; % H: 3,7; % N: 1,9. Encontrado: % C: 56,0; % H: 4,3; % N: 2,2.

2-(4-*p*-nitrofenil-1,3-butadienil)-9,10-bis(4,5-etilenditio-1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (238c).



Rdto.: 80%.

P.f.: 196-198 °C (desc.).

IRTF (KBr): 2924, 2852, 1589, 1508 (NO₂), 1458, 1337 (NO₂), 1279, 1109, 981, 852, 756, 744, 604 cm⁻¹.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 8,28 (d, 1H, *J* = 8,8 Hz, ArH); 8,21 (d, 1H, *J* = 8,8 Hz, ArH); 7,72 (s, 1H, ArH); 7,70 (d, 1H, *J* = 8,8 Hz, ArH); 7,57 (d, 1H, *J* = 8,8 Hz, ArH); 7,61-7,49 (m, 3H, ArH); 7,40 (dd, 1H, *J*₁ = 7,9 Hz, *J*₂ = 1,5 Hz, ArH); 7,38-7,30 (m, 2H, ArH); 7,15 (dd, 1H, *J*₁ = 15,1 Hz, *J*₂ = 10,3 Hz, CH); 7,03 (dd, 1H, *J*₁ = 15,1 Hz, *J*₂ = 10,3 Hz, CH); 6,85 (d, 1H, *J* = 15,1 Hz, CH); 6,76 (d, 1H, *J* = 15,1 Hz, CH); 3,32 (s, 8H, 4SCH₂).

¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃), δ: 146,6; 144,4; 135,5; 135,2; 134,8; 134,6; 134,5; 133,8; 130,8; 130,6; 130,4; 129,7; 128,8; 128,7; 127,4; 126,4; 126,0; 125,6; 124,5; 124,2; 124,0; 123,9; 123,8; 123,7; 123,6; 123,5; 111,2; 111,1; 111,0; 110,7; 29,7 (2SCH₂); 29,6 (2SCH₂).

EM (IE) *m/z*: 733 (M⁺, 25).

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (log ε): 452 (4,29), 428 (4,37), 376 (4,50), 244 (4,49) nm.

2.4.2.2.3.- Síntesis de sistemas dador- π -aceptor *p*-nitrofenilhexatriénicos.

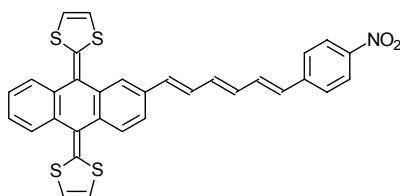
Procedimiento general.-

Se disuelven 206 mg (0,43 mmol) de bromuro de 4-nitrobenzil(trifenil)fosfonio y 120 mg (1,07 mmol) de *terc*butóxido potásico en 25 mL de tolueno y bajo atmósfera de argón. La disolución resultante se mantiene a reflujo durante 30 minutos. A continuación, se adiciona a la reacción una disolución del aldehído π -extendido correspondiente (**236a-c**) (0,17 mmol), en 10 mL de tolueno y, una vez completada la adición, la mezcla resultante se mantiene a reflujo durante 16 horas. Transcurrido este tiempo, se permite que la reacción

alcance temperatura ambiente y, posteriormente, se elimina el disolvente a presión reducida. El crudo de reacción se lava con H₂O (50 mL) y se extrae con CH₂Cl₂ (3 x 50 mL), se seca la fase orgánica sobre MgSO₄ y el disolvente se elimina a presión reducida.

El compuesto se purifica mediante columna cromatográfica sobre gel de sílice empleando como eluyente una mezcla hexano/CH₂Cl₂ (1/1).

2-(6-*p*-nitrofenil-1,3,5-hexatrienil)-9,10-bis(1,3-ditiol-2-iliden)-9,10-dihidro-antraceno (239a).



Rdto.: 65%.

P.f.: 268-270 °C (desc.).

IRTF (KBr): 1635, 1578, 1558, 1541, 1508 (NO₂), 1458, 1419, 1338 (NO₂), 1257, 1109, 997, 976, 860, 800, 744, 692, 636, 611 cm⁻¹.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 8,28 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz, ArH); 7,79 (s, 1H, ArH); 7,75-7,64 (m, 5H, ArH); 7,35 (d, 1H, *J* = 8,8 Hz, ArH); 7,34-7,25 (m, 2H, ArH); 7,06 (dd, 1H, *J*₁ = 15,7 Hz, *J*₂ = 10,3 Hz, CH); 6,96 (dd, 1H, *J*₁ = 15,0 Hz, *J*₂ = 10,3 Hz, CH); 6,77-6,51 (m, 4H, 4CH); 6,33 (s, 4H, 4CH).

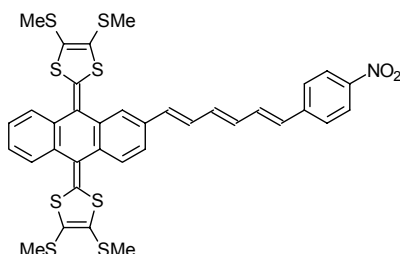
¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃), δ: 142,8; 142,2; 136,9; 136,1; 135,8; 135,2; 134,5; 133,7; 132,5; 132,3; 131,3; 130,6; 130,1; 129,8; 129,7; 129,3; 128,8; 128,7; 128,6; 127,5; 126,6; 126,0; 124,9; 124,3; 124,1; 123,9; 123,8; 123,5; 117,3 (2C); 117,0 (2C).

EM (IE) *m/z* : 579 (M⁺, 100), 549 (M⁺-30, 56).

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (log ε): 426 (4,59), 398 (4,53), 240 (4,46) nm.

Análisis calculado para C₃₂H₂₁S₄NO₂: % C: 63,7; % H: 3,2; % N: 2,7. Encontrado: % C: 63,8; % H: 3,7; % N: 2,4%.

2-(6-*p*-nitrofenil-1,3,5-hexatrienil)-9,10-bis(4,5-dimetiltio-1,3-ditiol-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (239b).



Rdto.: 77%.

P.f.: 220-222 °C (desc.).

IRTF (KBr): 2923, 2854, 1637, 1593, 1577, 1508 (NO₂), 1452, 1419, 1338 (NO₂), 1272, 1178, 1107, 995, 956, 850, 752, 692, 638 cm⁻¹.

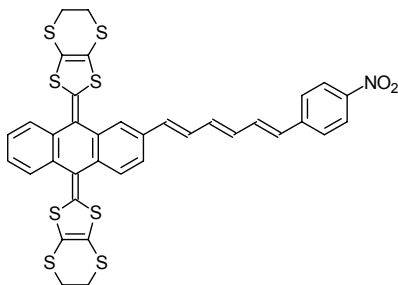
¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 8,20 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz, ArH); 7,61 (d, 1H, *J* = 1,5 Hz, ArH); 7,60-7,50 (m, 5H, ArH); 7,38 (dd, 1H, *J*₁ = 7,9 Hz, *J*₂ = 1,5 Hz, ArH); 7,35-7,30 (m, 2H, ArH); 7,07 (dd, 1H, *J*₁ = 15,6 Hz, *J*₂ = 10,1 Hz, CH); 6,97 (dd, 1H, *J*₁ = 15,6 Hz, *J*₂ = 10,0 Hz, CH); 6,77-6,55 (m, 4H, 4CH); 2,41 (s, 12H, 4SCH₃).

¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃), δ: 146,5; 143,9; 136,6; 135,1; 134,5; 134,4; 134,3; 133,6; 132,9; 132,5; 131,5; 131,4; 130,9; 130,7; 130,6; 130,1; 129,7; 129,3; 129,0; 128,8; 128,7; 127,5; 126,6; 126,4; 125,8; 125,5; 125,4; 124,3; 124,1; 123,9; 123,8; 123,5; 19,3 (2SCH₃); 19,1 (2SCH₃).

EM (IE) *m/z*: 763 (M⁺, 6), 733 (M⁺-30, 8)

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (log ε): 428 (4,53), 382 (4,51), 242 (4,47) nm.

2-(6-*p*-nitrofenil-1,3,5-hexatrienil)-9,10-bis(4,5-etilenditio-1,3-ditiol-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (239c).



Rdto.: 63%.

P.f.: 190-192 °C (desc.).

IRTF (KBr): 2924, 2852, 1508 (NO₂), 1456, 1337 (NO₂), 1284, 1109, 995, 850, 746, 692 cm⁻¹.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 8,27 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz, ArH); 7,58-7,45 (m, 6H, ArH); 7,39-7,28 (m, 3H, ArH); 7,06 (dd, 1H, *J*₁ = 15,4 Hz, *J*₂ = 9,7 Hz, CH); 6,96 (dd, 1H, *J*₁ = 15,4 Hz, *J*₂ = 10,1 Hz, CH); 6,78-6,50 (m, 4H, 4CH); 3,31 (s, 8H, 4SCH₂).

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃), δ: 147,9; 146,9; 144,4; 142,9; 137,1; 135,5; 134,9; 134,7; 134,6; 134,1; 133,2; 132,8; 131,3; 131,1; 130,5; 129,5; 129,2; 129,1; 127,9; 127,0; 126,9; 126,3; 126,0; 124,7; 124,5; 124,4; 124,2; 123,9; 111,5; 111,4 (2C); 111,1; 30,8 (SCH₂); 30,1 (SCH₂); 30,0 (SCH₂); 29,3 (SCH₂).

EM (IE) *m/z*: 759 (M⁺, 14).

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (log ε): 434 (4,44), 382 (4,47), 240 (4,46) nm.

Análisis calculado para C₃₆H₂₅S₈NO₂: % C: 56,9; %H: 3,3; % N: 1,8. Encontrado: % C: 57,3; % H: 4,0; % N: 2,1.

2.4.3.- SÍNTESIS DE SISTEMAS DADOR- π -ACEPTOR CON TIOFENO COMO ESPACIADOR.

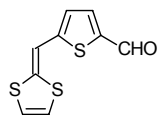
2.4.3.1.- Síntesis de sistemas tiofénicos de partida.

2.4.3.1.1.- Síntesis de sistemas 2-formil-5-(1,3-ditio-2-ilidenmetil)tiofénicos.³⁵⁷

Procedimiento general.-

A una disolución de los fosfonatos **142a-c** (1 mmol) en THF anhidro (35 mL), se adiciona, gota a gota, *n*-BuLi (1,6 M) (1,1 mmol) manteniéndose con agitación a -78 °C y bajo atmósfera inerte durante 30 min. Transcurrido este tiempo, se añade una disolución de 2,5-diformiltiofeno (1 mmol) en THF anhidro (15 mL), manteniéndose la reacción en las condiciones anteriores durante 1 h. Pasado este tiempo, se permite a la mezcla de reacción alcanzar temperatura ambiente y se deja estar con agitación durante toda la noche. Posteriormente, se elimina el disolvente a presión reducida y el residuo se lava con H₂O (50 mL), y se extrae con CH₂Cl₂ (3 x 50 mL). Se separa la fase orgánica, secándose ésta sobre MgSO₄ y se elimina el disolvente a presión reducida. El producto final se purifica por cromatografía de columna utilizando una mezcla hexano/tolueno (1/1) como eluyente.

5-(1,3-ditio-2-ilidenmetil)-2-tiofencarboxaldehído (226a).



Rdto.: 34 %.

P.f.: 158-159 °C.

IR (KBr): 1630 (CHO), 1520, 1490, 1425, 1370, 1270, 1235, 1050, 820 cm⁻¹.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ : 9,76 (s, 1H, CHO); 7,60 (d, 1H, *J* = 3,9 Hz, H_{Tiof}); 6,84 (d, 1H, *J* = 3,9 Hz, H_{Tiof}); 6,83 (s, 1H, CH); 6,51 (d, 1H, *J* = 6,6 Hz, CH); 6,46 (d, 1H, *J* = 6,6 Hz, CH).

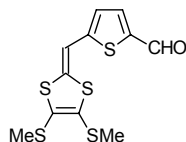
¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃), δ : 182,0 (CHO); 137,1; 136,8; 119,4; 119,2; 119,0; 118,9; 105,6.

EM (IE) *m/z*: 226 (M⁺, 100).

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (log ϵ): 442 (4,28), 300 (3,93), 270 (3,93), 214 (3,79) nm.

Análisis calculado para C₉H₆OS₃: % C: 47,79; % H: 2,66. Encontrado: % C: 48,08; % H: 2,97.

5-(4,5-dimetiltio-1,3-ditio-2-ilidenmetil)-2-tiofencarboxaldehído (226b).



Rdto.: 38 %.

P.f.: 181-183 °C (desc.).

IR (KBr): 1650 (CHO), 1555, 1495, 1490, 1440, 1270, 1230, 1065, 830 cm^{-1} .

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 9,84 (s, 1H, CHO); 7,67 (d, 1H, $J = 4,0$ Hz, H_{Tiof}); 6,90 (d, 1H, $J = 4,0$ Hz, H_{Tiof}); 6,79 (s, 1H, CH); 2,49 (s, 3H, SCH_3); 2,46 (s, 3H, SCH_3).

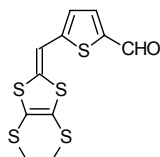
^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3), δ : 182,0 (CHO); 153,7; 149,9; 140,5; 139,8; 136,9; 124,3; 106,9; 19,0 (2SCH_3); 18,9 (2SCH_3).

EM (IE) m/z : 318 (M^+ , 100).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 444 (4,19), 308 (3,67), 220 (3,88) nm.

Análisis calculado para $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{OS}_5$: % C: 41,51; % H: 3,15. Encontrado: % C: 41,91; % H: 3,30.

5-(4,5-etilenditio-1,3-ditio-2-ilidenmetil)-2-tiofencarboxaldehído (226c).



Rdto.: 30 %.

P.f.: 130-133 °C (desc.).

IR (KBr): 1645 (CHO), 1565, 1500, 1495, 1445, 1385, 1240, 1055, 830 cm^{-1} .

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 9,83 (s, 1H, CHO); 7,66 (d, 1H, $J = 4,0$ Hz, H_{Tiof}); 6,91 (d, 1H, $J = 4,0$ Hz, H_{Tiof}); 6,80 (s, 1H, CH); 3,36 (s, 4H, 2SCH_2).

^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3), δ : 182,0 (CHO); 153,7; 149,8; 140,7; 137,4; 136,8; 124,3; 113,0; 105,6; 29,2 (2SCH_2); 29,1 (2SCH_2).

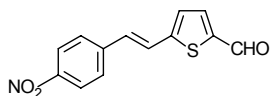
EM (IE) m/z : 316 (M^+ , 100).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 450 (4,32), 314 (3,88), 232 (4,07) nm.

Análisis calculado para $C_{11}H_8OS_5$: % C: 41,78; % H: 2,55. Encontrado: % C: 41,58; % H: 2,54.

2.4.3.1.2.- Síntesis de 5-(2-*p*-nitrofenilvinil)-2-tiofencarboxaldehído (240).

Se disuelven, bajo atmósfera de argón, bromuro de 4-nitrobencil-(trifenil)fosfonio (341 mg, 0,71 mmol) y *terc*butóxido potásico (79 mg, 0,71 mmol) en 25 mL de tolueno, y se mantiene la reacción con agitación vigorosa a temperatura ambiente durante una hora. Transcurrido este tiempo, se adiciona una disolución de 2,5-diformiltiofeno (100 mg, 0,71 mmol) en 10 mL de tolueno y la reacción se mantiene a temperatura ambiente durante 5 horas. Tras este período, la reacción se pone a reflujo de tolueno durante 10 horas. A continuación, se permite que la reacción alcance temperatura ambiente. El disolvente es eliminado a presión reducida y el residuo de reacción es lavado con H_2O (50 mL) y extraído con CH_2Cl_2 (3 x 50 mL); la fase orgánica se seca sobre $MgSO_4$ y el disolvente es eliminado a presión reducida. El producto se purifica mediante columna cromatográfica sobre gel de sílice, utilizando una mezcla hexano/ CH_2Cl_2 (3/1) como eluyente.



Rdto.: 70%.

P.f.: 191-192 °C.

IRTF (KBr): 1659 (CHO), 1584, 1508 (NO_2), 1491, 1448, 1387, 1338 (NO_2), 1263, 1227, 1194, 1105, 1049, 951, 868, 833, 806, 775, 746, 687, 669, 631 cm^{-1} .

1H -RMN (300 MHz, $CDCl_3$), δ : 9,90 (s, 1H, CHO); 8,23 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz, ArH); 7,99 (d, 1H, $J = 3,9$ Hz, H_{Tiof}); 7,88 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz, ArH); 7,80 (d, 1H, $J = 16,4$ Hz, CH); 7,51 (d, 1H, $J = 3,9$ Hz, H_{Tiof}); 7,41 (d, 1H, $J = 16,4$ Hz, CH).

^{13}C -RMN (75 MHz, $CDCl_3$), δ : 184,3 (CHO); 150,4; 146,9; 142,9; 142,6; 138,9; 130,1; 129,3; 128,0 (2C); 125,8; 124,2 (2C).

EM (IE) m/z : 259 (M^+ , 5), 229 ($M^+ - 30$, 100).

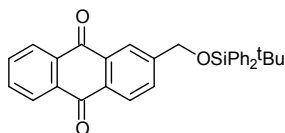
UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 382 (7,25), 240 (4,05) nm.

Análisis calculado para $C_{13}H_9SNO_3$: % C: 60,2; % H: 3,5; % N: 5,4; % S: 12,4. Encontrado: % C: 60,0; % H: 3,8; % N: 5,3; % S: 12,0.

2.4.3.2.- Síntesis de sales de trifenilfosfonio precursoras.

2-(*terc*butildifenilsiloximetil)antraquinona (241).³⁶⁵

A una disolución de 2-hidroximetilantraquinona (1,00 g, 4,20 mmol) en 50 mL de DMF anhidra se añade, bajo atmósfera de argón, *terc*butilclorodifenilsilano (1,25 mL, 5,03 mmol) seguido de imidazol (1,43 g, 21 mmol). La mezcla de reacción se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 16 h. Transcurrido este tiempo, se añaden 75 mL de agua y se extrae con acetato de etilo (3 x 100 mL). La fase orgánica se seca sobre sulfato magnésico anhidro. Se elimina el disolvente a presión reducida y, el aceite resultante, se purifica mediante cromatografía en columna sobre sílica gel empleando hexano/cloruro de metileno (2/1) como eluyente.



Rdto.: 89 %.

P.f.: 118-121 °C.

IR (KBr): 2940, 2869, 1680 (CO), 1600 (CO), 1475, 1435, 1395, 1375, 1365, 1330, 1300, 1270, 1160, 1145, 1120, 1115, 1080, 1000, 935, 850, 830, 815, 795, 745, 710, 630 cm⁻¹.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 8,33-8,25 (m, 4H, ArH); 7,83-7,79 (m, 3H, ArH); 7,73-7,70 (m, 4H, ArH); 7,47-7,38 (m, 6H, ArH); 4,92 (s, 2H, CH₂); 1,16 (s, 9H, 3CH₃).

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃), δ: 183,1 (CO); 182,9 (CO); 147,9; 135,4; 134,7; 134,0; 133,9; 133,4; 133,3; 132,8; 132,2; 131,2; 129,8; 129,5; 127,7; 127,6; 127,4; 127,0; 124,2; 64,8 (CH₂); 26,7 (CH₃); 26,4 (2CH₃); 19,2 (C).

E.M. (IE) *m/z*: 477 (M⁺, 100).

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (log ε): 330 (4,19), 278 (4,60), 354 (4,82), 232 (4,52) nm.

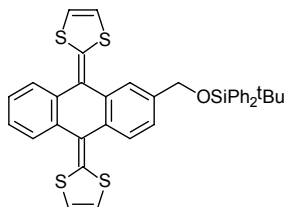
Análisis calculado para C₃₁H₂₈O₃Si: % C: 78,04; % H: 6,01. Encontrado: % C: 78,12; %H: 5,92.

2.4.3.2.1.- Síntesis de sistemas dadores derivados de *terc*butildifenilsilano (242a-c).³⁶⁵

Procedimiento general.-

A una disolución a -78 °C del fosfonato de 1,3-ditiol correspondiente (**142a-c**) (1 mmol) en THF anhidro se le añade, gota a gota, *n*-butillitio (*n*-BuLi) 1,6 M (1,1 mmol), observándose un inmediato cambio de color en la disolución como consecuencia de la formación del carbanión. La mezcla resultante se mantiene a -78 °C y bajo atmósfera de argón durante 30 min. Una vez transcurrido este tiempo, se inyecta una suspensión de 2-(*terc*butildifenilsililoximetil)antraquinona (**241**) en THF anhidro (119 mg, 0,25 mmol). La mezcla resultante se mantiene en las condiciones anteriores durante 1 h., permitiéndose un posterior aumento gradual de la temperatura hasta alcanzar temperatura ambiente, manteniéndose así durante toda la noche. Posteriormente, se elimina el disolvente a presión reducida y el residuo se lava con agua (50 mL) y se extrae con cloruro de metileno (3 x 50 mL). La fase orgánica se seca sobre sulfato magnésico. El producto resultante se purifica por cromatografía de columna sobre sílica gel, empleándose una mezcla hexano/cloruro de metileno (2/1).

2-(*terc*butildifenilsililoximetil)-9,10-bis(1,3-ditiol-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (242a).



Rdto.: 93 %.

P.f.: 117-120°C (desc.).

IRTF (KBr): 3020, 3960, 3940, 2870, 1550, 1520, 1460, 1440, 1385, 1370, 1270, 1225, 1160, 1120, 945, 765, 710, 675 cm⁻¹.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 8,25-8,14 (m, 7H, ArH); 8,03-7,72 (m, 10H, ArH); 6,79 (m, 4H, 4CH); 4,83 (m, 2H, CH₂); 1,16 (s, 9H, 3CH₃).

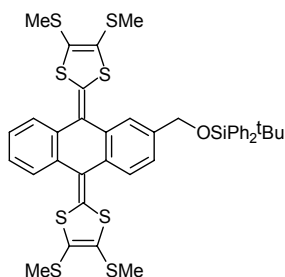
¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃), δ: 138,9; 136,9; 135,6; 135,3; 135,0; 134,0; 133,4; 129,7; 125,9; 124,9; 124,8; 123,4; 122,4; 122,2; 117,3; 117,2; 117,1; 117,0; 65,4 (CH₂) ; 26,9 (3CH₃); 19,3 (C).

E.M. (IE) *m/z*: 648 (M⁺, 100).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 430 (4,86), 364 (4,68), 270 (4,59), 242 (4,95) nm.

Análisis calculado para $\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{S}_4\text{OSi}$: % C: 68,39; % H: 5,10. Encontrado: % C: 68,48 ; % H: 4,97.

2-(tercbutildifenilsililoximetil)-9,10-bis(4,5-dimetiltio-1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (242b).



Rdto.: 80 %.

P.f.: 112-115 °C (desc.).

IR (KBr): 2960, 2930, 2860, 1540, 1500, 1470, 1450, 1430, 1380, 1315, 1280, 1215, 1190, 1155, 1115, 1090, 1000, 970, 900, 830, 800, 760, 750, 700, 650 cm^{-1} .

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 7,67-7,26 (m, 17H, ArH); 4,84 (m, 2H, CH_2); 2,41 (s, 3H, SCH_3); 2,40 (s, 6H, 2 SCH_3); 2,33 (s, 3H, SCH_3); 1,15 (s, 9H, 3 CH_3).

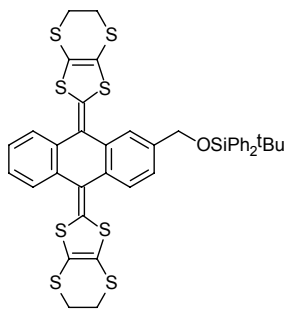
^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3), δ : 139,3; 135,6; 134,7; 134,6; 133,3; 133,2; 131,0; 130,4; 129,7; 127,8; 127,7; 126,3; 125,8; 125,7 (2C); 125,6; 125,4; 125,3; 125,2; 123,7; 123,6; 122,7; 65,25 (CH_2O); 26,9 (3 CH_3); 19,3 (4 SCH_3); 19,0 (C).

E.M. (IE) m/z : 832 (M^+ , 100).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 436 (4,56), 416 (4,46), 368 (4,33), 274 (4,45), 242 (4,82) nm.

Análisis calculado para $\text{C}_{41}\text{H}_{40}\text{S}_8\text{OSi}$: % C: 59,09; % H: 4,84; % S: 30,78. Encontrado: % C: 59,29 ; % H: 5,23; % S: 30,15.

2-(tercbutildifenilsiloximetil)-9,10-bis(4,5-etilenditio-1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (242c).



Rdto.: 90 %.

P.f.: 136-140 °C (desc.).

IRTF (KBr): 2926, 2854, 1508, 1458, 1425, 1284, 1111, 1086, 823, 756, 741, 702, 613 cm^{-1} .

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 7,23-7,75 (m, 17H, ArH); 4,83 (m, 2H, CH_2); 3,29 (s, 8H, 2SCH₂); 1,14 (s, 9H, 3CH₃).

^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3), δ : 139,4; 135,6; 134,8; 134,7; 134,6 (2C); 133,4; 133,3; 129,8; 129,7; 129,1; 127,8; 127,7; 126,3; 125,6; 125,4; 124,2; 124,1; 123,8; 123,1; 111,0; 110,9; 110,8; 110,5; 65,3 (CH_2O); 29,6 (2SCH₂); 29,5 (2SCH₂); 26,9 (3CH₃); 19,3 (C).

E.M. (IE) m/z : 828 (M^+ , 100).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 446 (4,38), 424 (4,25), 386 (4,06), 276 (4,30), 244 (4,67) nm.

Análisis calculado para $\text{C}_{41}\text{H}_{36}\text{S}_8\text{OSi}$: % C: 59,38; % H: 4,38; % S: 30,93. Encontrado: % C: 59,24 ; % H: 4,51; % S: 30,30.

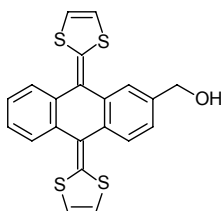
2.4.3.2.2.- Síntesis de sistemas dadores hidroximetilsustituídos.

Procedimiento general.³⁶⁵

A una disolución de los sililderivados sintetizados anteriormente (**242a-c**) (1,00 mmol) en 50 mL de THF anhidro se añade, en atmósfera de argón, fluoruro de tetrabutilamonio (454 mg, 1,5 mmol). La mezcla de reacción se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 16 h. Transcurrido este tiempo, se añaden 75 mL de agua y se extrae con cloruro de metileno (3 x 100 mL). La fase orgánica se seca sobre sulfato magnésico anhidro. Se elimina el disolvente a presión

reducida y el producto resultante se purifica mediante cromatografía en columna sobre sílica gel empleando hexano/cloruro de metileno (1/1) como eluyente.

2-Hidroximetil-9,10-bis(1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (243a).



Rdto.: 97%.

P.f.: 268-269 °C (desc.).

IRTF (KBr): 3400 (OH, ancha), 3070, 2930, 2860, 1550, 1515, 1455, 1425, 1285, 1255, 1115, 1050, 1000, 845, 810, 760, 710, 690, 650 cm^{-1} .

^1H -RMN (200 MHz, DMSO-d_6), δ : 7,66-7,57 (m, 4H, ArH); 7,36-7,23 (m, 3H, ArH); 6,74-6,73 (m, 4H, CH); 5,29 (t, 1H, $J = 5,6$ Hz, OH), 4,54 (d, 2H, $J = 5,6$ Hz, CH_2).

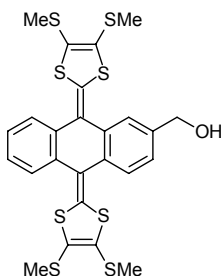
^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3), δ : 137,3; 134,8; 129,6; 127,7; 126,0; 125,2; 124,9; 124,5; 123,6; 117,2; 65,4 (CH_2).

E.M. (IE) m/z : 410 (M^+ , 100), 393 ($\text{M}^+ - 17$, 1).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 434 (4,41), 412 (4,35), 272 (4,01), 268 (4,17), 244 (4,66) nm.

Análisis calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{S}_4\text{O}$: % C: 64,43; % H: 3,44; % S: 31,23. Encontrado: % C: 64,28 ; % H: 4,13; % S: 30,91.

2-Hidroximetil-9,10-bis(4,5-dimetiltio-1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (243b).



Rdto.: 90 %.

P.f.: 239-240 °C (desc.).

IR (KBr): 3400 (OH, ancha), 2960, 2920, 2860, 1535, 1495, 1455, 1420, 1310, 1280, 1130, 970, 900, 835, 800, 760, 645 cm^{-1} .

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 7,59-7,55 (m, 4H, ArH); 7,34-7,31 (m, 3H, ArH); 4,77 (m, 2H, CH_2); 2,40 (m, 12H, 4SCH₃).

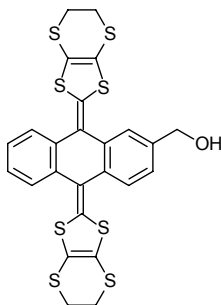
^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3), δ : 139,0; 134,9; 134,5; 134,0; 131,2; 131,0; 126,4; 126,3; 125,7; 125,6; 125,3; 125,3; 124,8; 123,9; 123,4; 123,3; 65,1 (CH_2O); 19,19 (SCH₃); 19,17 (SCH₃); 19,16 (SCH₃); 19,05 (SCH₃).

E.M. (IE) m/z : 594 (M^+ , 100), 577 (M^+ -17, 9).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 440 (4,92), 422 (4,84), 372 (4,69), 276 (4,82), 242 (5,15) nm.

Análisis calculado para $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{S}_8\text{O}$: % C: 50,51; % H: 3,73. Encontrado: % C: 50,29; % H: 3,80.

2-Hidroximetil-9,10-bis(4,5-etilenditio-1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (243c).



Rdto.: 90 %.

P.f.: 183-185 °C (desc.).

IRTF (KBr): 3400 (OH, ancha), 2924, 2852, 2743, 1541, 1508, 1500, 754 cm^{-1} .

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ : 7,53-7,50 (m, 4H, ArH); 7,34-7,31 (m, 3H, ArH); 4,78 (m, 2H, CH_2); 3,30 (s, 8H, 4SCH₂).

^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3), δ : 139,1; 134,9; 134,6; 134,0; 130,0; 129,7; 126,4; 125,7; 125,5; 124,8; 124,0; 123,9; 123,8; 114,0; 110,9; 110,8; 65,1 (CH_2O); 29,7 (SCH₂); 29,6 (2SCH₂); 29,5 (SCH₂).

E.M. (IE) m/z : 590 (M^+ , 3), 454 (M^+ -17, 17).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 442 (4,32), 424 (4,27), 378 (4,07), 276 (4,30), 236 (4,72) nm.

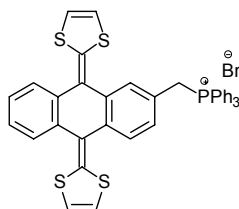
Análisis calculado para $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{S}_8\text{O}$: % C: 50,86; % H: 3,08. Encontrado: % C: 51,13; % H: 3,83.

2.4.3.2.3.- Síntesis de sales de trifenilfosfonio.

Procedimiento general.⁻³⁶⁷

El derivado hidroxilado sintetizado anteriormente (**243a-c**) (0,22 mmol), se disuelve en 10 mL de tolueno, se adiciona bromhidrato de trifenilfosfina (HBr.PPh_3) (151 mg, 0,44 mmol) y la reacción se mantiene a reflujo durante 5 horas. Transcurrido este tiempo, se permite que la mezcla alcance temperatura ambiente. Se aprecia la aparición de un precipitado amarillo. El disolvente se elimina parcialmente a presión reducida y el producto se precipita mediante adición de hexano; una purificación posterior del producto se lleva a cabo mediante filtración y lavado sucesivo con hexano y éter.

Bromuro de [9,10-bis(1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidro-2-antracenilmetil]trifenilfosfonio (**244a**).



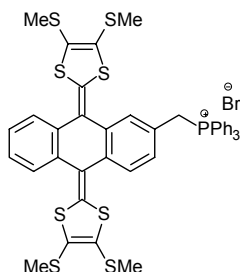
Rdto.: 99 %.

P.f.: 257-258 °C (desc.).

IRTF (KBr): 3005, 1585, 1543, 1512, 1485, 1452, 1437, 1394, 1319, 1283, 1190, 1161, 1111, 1028, 995, 924, 891, 866, 849, 796, 735, 719, 690, 652, 633, 621 cm^{-1} .

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 442 (4,28), 376 (4,08), 280 (3,97), 244 (4,59) nm.

Bromuro de [9,10-bis(4,5-dimetiltio-1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidro-2-antracenil-metil]trifenilfosfonio (244b).



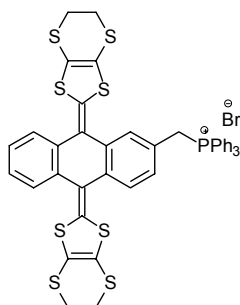
Rdto.: 71%.

P.f.: 220-221 °C (desc.).

IRTF (KBr): 1560, 1533, 1497, 1452, 1419, 1311, 1283, 1111, 1028, 968, 893, 835, 754, 719, 692, 642 cm⁻¹.

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (log ε): 442 (4,64), 374 (4,40), 278 (4,56), 246 (4,92) nm.

Bromuro de [9,10-bis(4,5-etilenditio-1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidro-2-antracenil-metil]trifenilfosfonio (244c).



Rdto.: 82%.

P.f.: 244-246 °C (desc.).

IRTF (KBr): 3055, 1587, 1541, 1508, 1483, 1458, 1437, 1286, 1194, 1119, 1070, 1026, 997, 752, 721, 694, 638, 615 cm⁻¹.

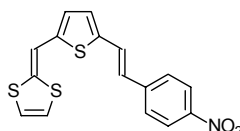
UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (log ε): 442 (4,19), 278 (4,26), 238 (4,67) nm.

2.4.3.3.- Síntesis de sistemas dador- π -aceptor *p*-nitrofenílicos derivados de 1,3-ditio (245a-c).

Procedimiento general.-

Se suspenden, bajo atmósfera de argón, 304 mg (0,64 mmol) de bromuro de 4-nitrobencil(trifenil)fosfonio y 90 mg (0,81 mmol) de *terc*butóxido potásico en 25 mL de tolueno, y la mezcla se mantiene a reflujo durante 1 hora. Transcurrido este tiempo, se adiciona a la disolución el aldehído correspondiente (**226a-c**) (0,25 mmol) y se mantiene la reacción a reflujo durante 16 horas. Se lava el crudo de reacción con agua (50 mL) y se extrae con cloruro de metileno (3 x 50 mL). La fase orgánica se seca sobre MgSO₄ y el disolvente es posteriormente eliminado a presión reducida. El producto final se purifica mediante columna cromatográfica sobre gel de sílice, utilizando como eluyente una mezcla hexano/CH₂Cl₂ (1/1).

2-(*E*-2-*p*-nitrofenilvinil)-5-(1,3-ditio-2-ilidenmetil)tiofeno (245a).



Rdto.: 72%.

P.f.: 245-247 °C (desc.).

IRTF (KBr): 1581, 1545, 1499 (NO₂), 1437, 1329 (NO₂), 1310, 1109, 947, 866, 673, 609 cm⁻¹.

¹H-RMN (300 MHz, DMSO-d₆), δ : 8,18 (d, 2H, J = 9,0 Hz, ArH); 7,81 (d, 2H, J = 9,0 Hz, ArH); 7,73 (d, 1H, J = 16,5 Hz, CH); 7,68 (d, 1H, J = 3,8 Hz, H_{Tiof}); 7,24 (d, 1H, J = 3,8 Hz, H_{Tiof}); 7,07 (s, 1H, CH); 7,60 (d, 1H, J = 16,5 Hz, CH); 6,90 (m, 2H, 2CH).

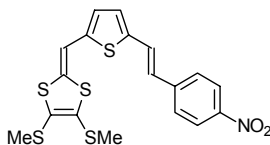
¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃), δ : 143,9; 139,4; 132,4; 132,2; 130,9; 128,8; 128,6; 128,4; 127,5; 126,2; 124,3; 124,2; 123,9; 123,5; 118,6; 118,5.

E.M. (IE) m/z : 345 (M⁺, 100), 315 (M⁺-30, 16).

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (log ϵ): 490 (4,31), 358 (3,95), 278 (3,93), 278 (3,93), 238 (3,95) nm.

Análisis calculado para C₁₆H₁₁S₃NO₂: % C: 55,8; % H: 3,2; % N: 4,1. Encontrado: % C: 55,1; % H: 3,9; % N: 3,5.

2-(*E*-2-*p*-nitrofenilvinil)-5-(4,5-dimetiltio-1,3-ditio-2-ilidenmetil)tiofeno (245b).



Rdto.: 98%.

P.f.: 190-198 °C (desc.).

IRTF (KBr): 1587, 1508 (NO₂), 1485, 1439, 1335 (NO₂), 1310, 1107, 943, 864, 825, 781, 746, 688, 609 cm⁻¹.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 8,21 (d, 2H, *J* = 9,0 Hz, ArH); 7,57 (d, 2H, *J* = 9,0 Hz, ArH); 7,38 (d, 1H, *J* = 16,1 Hz, CH); 7,10 (d, 1H, *J* = 3,8 Hz, H_{Tiof}); 6,90 (d, 1H, *J* = 16,1 Hz, CH); 6,79 (d, 1H, *J* = 3,8 Hz, H_{Tiof}); 6,70 (s, 1H, CH); 2,50 (s, 3H, SCH₃); 2,47 (s, 3H, SCH₃).

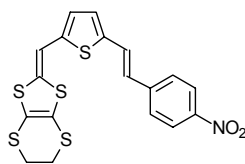
¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃), δ: 146,3; 143,8; 141,4; 141,3; 140,3; 132,9; 129,2; 128,8; 126,3 (2C); 126,2; 124,7; 124,5; 124,2 (2C); 108,0; 19,2 (SCH₃); 18,9 (SCH₃).

E.M. (IE) *m/z*: 437 (M⁺, 42), 407 (M⁺-30, 100).

UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (log ε): 490 (4,41), 360 (4,13), 270 (4,09), 242 (4,11) nm.

Análisis calculado para C₁₈H₁₅S₅NO₂: % C: 49,4; % H: 3,5; % N: 3,2. Encontrado: % C: 50,1; % H: 4,1; % N: 3,2.

2-(*E*-2-*p*-nitrofenilvinil)-5-(4,5-etilendito-1,3-ditio-2-ilidenmetil)tiofeno (245c).



Rdto.: 65%.

P.f.: 258-260 °C (desc.).

IRTF (KBr): 1583, 1545, 1500 (NO₂), 1439, 1425, 1375, 1333 (NO₂), 1306, 1180, 1107, 1051, 943, 858, 789, 744, 688, 631 cm⁻¹.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 8,19 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz, ArH); 7,82 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz, ArH); 7,74 (d, 1H, *J* = 16,0 Hz, CH); 7,29 (d, 1H, *J* = 3,9 Hz, H_{Tiof}); 7,13 (s,

1H, CH); 7,08 (d, 1H, $J = 16,0$ Hz, CH); 6,94 (d, 1H, $J = 3,9$ Hz, H_{Tiof}); 3,44 (s, 4H, 2SCH₂).

E.M. (IE) m/z : 435 (M^+ , 100), 405 ($M^+ - 30$, 22).

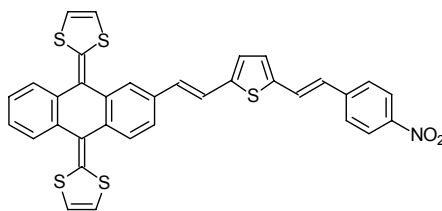
UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} (log ϵ): 490 (4,36), 368 (4,13), 266 (4,07), 248 (4,13) nm.

2.4.3.4.- Síntesis de sistemas dador- π -aceptor *p*-nitrofenílicos derivados de TTF π -extendido (246a-c).

Procedimiento general.-

Se disuelven, bajo atmósfera de argón, la sal sintetizada anteriormente (**244a-c**) (0,22 mmol) y *terc*butóxido potásico (54 mg, 0,48 mmol) en 25 mL de tolueno, y se mantienen a reflujo durante 1h. Transcurrido este tiempo, se adiciona lentamente una disolución del aldehído **240** y la reacción se deja evolucionar a reflujo durante 12 horas. Pasado este tiempo, se permite que la reacción alcance temperatura ambiente y, a continuación, el disolvente se elimina a presión reducida. El residuo resultante se lava con agua (50 mL) y se extrae con cloruro de metileno (3 x 50 mL). La fase orgánica se seca sobre MgSO₄ y el disolvente, es eliminado a presión reducida. El producto final es purificado mediante columna cromatográfica sobre gel de sílice, utilizando como eluyente una mezcla hexano/cloruro de metileno (5/1), aumentado la polaridad progresivamente.

2-{2-[5-(2-*p*-nitrofenilvinil)-2-tienil]vinil}-9,10-bis(1,3-ditiol-2-iliden)-9,10-dihidro-antraceno (246a).



Rdto.: 57%.

P.f.: >400 °C.

IRTF (KBr): 1544, 1508 (NO₂), 1450, 1419, 1337 (NO₂), 1109, 1047, 1030, 945, 862, 825, 800, 758, 746, 636, 604 cm⁻¹.

¹H-RMN (300 MHz, DMSO-d₆), δ : 8,21 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz, ArH); 7,85 (d, 1H, $J = 1,5$ Hz, ArH); 7,84 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz, ArH); 7,74 (d, 1H, $J = 16,0$ Hz, CH); 7,67-7,62 (m, 3H, ArH); 7,57 (dd, 1H, $J_1 = 8,2$ Hz, $J_2 = 1,5$ Hz, ArH); 7,51 (d, 1H, $J = 16,0$ Hz, CH); 7,39-7,33 (m, 2H, ArH); 7,29 (d, 1H, $J = 3,9$ Hz, H_{Tiof}); 7,24 (d, 1H, $J = 3,9$

Hz, H_{Tiof}); 7,09 (d, 1H, $J = 15,4$ Hz, CH); 7,04 (d, 1H, $J = 15,4$ Hz, CH); 6,79-6,73 (m, 4H, 4CH).

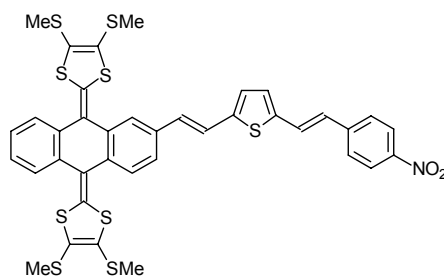
^{13}C -RMN (75 MHz, DMSO- d_6), δ : 147,9; 146,9; 144,5; 144,1; 142,3; 141,6; 137,9; 137,8; 136,1; 135,4; 135,2; 135,0; 131,0; 129,3; 129,2; 129,1; 128,7; 128,0; 127,9; 127,5; 127,2; 126,6; 126,0; 125,6; 125,3; 125,0; 123,9; 123,4; 123,0; 121,3; 119,2; 119,1; 119,0; 118,9.

E.M. (IE) m/z (%): 635 (M^+ , 100), 605 ($M^+ - 30$, 85).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 434 (4,72), 244 (4,55) nm.

Análisis calculado para $\text{C}_{34}\text{H}_{21}\text{S}_5\text{NO}_2$: % C: 64,2; % H: 3,3; % N: 2,2. Encontrado: % C: 63,9; % H: 4,0; % N: 1,6.

2-{2-[5-(2-*p*-nitrofenilvinil)-2-tienil]vinil}-9,10-bis(4,5-dimetiltio-1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (246b).



Rdto.: 11%.

P.f.: > 400 °C.

IRTF (KBr): 1589, 1514 (NO_2), 1497, 1452, 1419, 1337 (NO_2), 1313, 1281, 1109, 945, 827, 754 cm^{-1} .

^1H -RMN (300 MHz, DMSO- d_6), δ : 8,21 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz, ArH); 7,84 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz, ArH); 7,74 (d, 1H, $J = 16,1$ Hz, CH); 7,69 (s, 1H, ArH); 7,67-7,50 (m, 4H, 3ArH y CH); 7,47-7,34 (m, 3H, ArH); 7,30 (d, 1H, $J = 3,8$ Hz, ArH); 7,26 (d, 1H, $J = 3,8$ Hz, ArH); 7,09 (d, 1H, $J = 16,1$ Hz, CH); 7,08 (d, 1H, $J = 16,1$ Hz, CH); 2,43 (m, 12H, 4SCH₃).

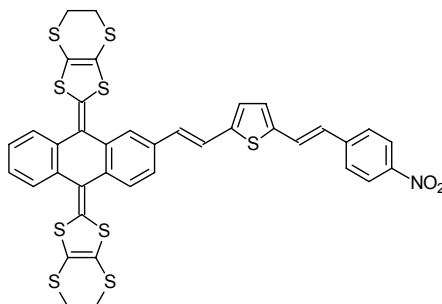
^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3), δ : 146,5; 143,7; 143,5; 140,7; 135,1; 134,7; 134,5; 134,4; 134,2; 134,0; 131,4 (2C); 131,2; 129,4; 129,1; 127,5; 126,6; 126,5; 126,3; 126,2; 125,9; 125,8; 125,7; 125,4 (2C); 125,2; 124,3; 124,2; 123,5; 123,3; 121,9; 120,5; 120,1; 119,7; 19,1 (4SCH₃).

E.M. (IE) m/z (%): 819 (M^+ , 100), 789 ($M^+ - 30$, 3).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 440 (4,72), 246 (4,70) nm.

Análisis calculado para $C_{38}H_{29}S_9NO_2$: % C: 55,6; % H: 3,6; % N: 1,7. Encontrado: % C: 54,9; % H: 4,1; % N: 1,5.

2-{2-[5-(2-*p*-nitrofenilvinil)-2-tienil]vinil}-9,10-bis(4,5-etilenditio-1,3-ditiol-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (246c).



Rdto.: 9 %.

P.f.: >400 °C.

IRTF (KBr): 1589, 1508 (NO_2), 1452, 1419, 1337 (NO_2), 1109, 945, 862, 795, 754, 739, 725, 712, 685, 669, 615 cm^{-1} .

1H -RMN (300 MHz, $DMSO-d_6$), δ : 8,18 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz, ArH); 7,80 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz, ArH); 7,70 (d, 1H, $J = 15,9$ Hz, CH); 7,62 (s, 1H, ArH); 7,57-7,45 (m, 4H, 3ArH y CH); 7,43-7,31 (m, 3H, ArH); 7,26 (d, 1H, $J = 3,7$ Hz, H_{Tiof}); 7,23 (d, 1H, $J = 3,7$ Hz, H_{Tiof}); 7,06 (d, 2H, $J = 15,9$ Hz, CH); 3,32 (s, 8H, 4SCH₂).

^{13}C -RMN (75 MHz, $CDCl_3$), δ : 146,5; 143,8; 143,5; 140,7; 140,3; 135,2; 134,7; 134,5; 134,4; 134,2; 130,1; 129,4; 129,0; 127,5; 126,5 (3C); 126,4; 126,2; 126,0; 125,7; 125,6; 125,5; 124,4; 124,2 (2C); 123,9; 123,8; 123,4; 121,9; 111,0 (2C); 110,6 (2C); 29,7 (2SCH₂); 29,6 (2CSCH₂).

E.M. (IE) m/z (%): 815 (M^+ , 100), 785 ($M^+ - 30$).

UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} (log ϵ): 448 (4,38), 280 (4,14), 244 (4,40) nm.

Conclusiones

Los resultados obtenidos en el presente trabajo pueden resumirse en las siguientes conclusiones:

Capítulo 1.

Síntesis de tríadas (dador)₂-aceptor mediante adición de iluros de azometino.

- 1.- Se han preparado los primeros ejemplos descritos en la bibliografía de tríadas electroactivas en las que el [60]fullereno se encuentra unido a un anillo de pirrolidina que contiene simultáneamente dos unidades dadoras de electrones (ferroceno, TTF y TTF π -extendido).
- 2.- El estudio electrónico mediante espectroscopía UV-vis y los datos de voltamperometría cíclica indican que ambas subunidades dadora y aceptora se comportan de forma independiente sin que, aparentemente, exista una interacción significativa entre ellas en su estado fundamental.
- 3.- El análisis de los procesos fotofísicos que se producen tras la excitación luminosa, muestra la formación de un estado con separación de cargas muy estabilizado. La influencia de la aromatización y ganancia de planaridad que experimentan los TTFs π -extendidos en este tipo de procesos, son las características propias de estas moléculas y las que determinan su relevante actividad fotofísica, superior a la de la mayoría de los fragmentos dadores considerados hasta ahora en la literatura para este tipo de procesos.

En el caso concreto de estas tríadas el comportamiento fotofísico es muy interesante, si bien este tipo de conexión entre los fragmentos dadores no parece producir un gradiente de centros redox, sino que se da la presencia de dos procesos competitivos de los que sólo sucede la transferencia electrónica del dador más energético al C₆₀.

Síntesis de diadas con TTFs π -extendidos mediante cicloadición Diels-Alder de o-QDMs heterocíclicos.

- 1.- Se ha llevado a cabo la generación *in situ* de o-quinodimetanos derivados de TTF mediante una ruta sintética que proporciona intermedios muy atractivos en la química de TTFs, como son los dioles **164a-c**, los bis(bromometil)derivados **165a-c** y los TTFs π -extendidos formilados en el anillo de 1,3-ditiol **169a-c**.
- 2.- Los dioles **164a-c** se obtienen mediante una ruta sintética muy asequible en elevados rendimientos, forman CTCs con moléculas fuertemente aceptoras como TCNQ y DDQ e incorporan el grupo hidroxilo, que permite una modificación química posterior con funcionalidades muy variadas.

3.- Los derivados **169a-c**, formilados en el anillo de 1,3-ditio, se obtuvieron indirectamente en los intentos realizados para la preparación de los bis(bromometil)derivados **165a-c**. Sin embargo, la síntesis detallada en la presente Memoria constituye el método más general descrito hasta ahora para la preparación de derivados de este tipo, con rendimientos del 44-87 %.

4.- Empleando una eliminación 1,4 inducida por yoduro en presencia de éter 18-corona-6 y C_{60} , se han obtenido los cicloaductos Diels-Alder **173a-c**, que muestran un equilibrio conformacional entre las dos estructuras posibles de bote, visible mediante experimentos de 1H -RMN a temperatura variable.

5.- Estas díadas muestran el comportamiento fotofísico característico de los sistemas C_{60} -TTF π -extendido, conduciendo a la formación del estado con separación de cargas, que tiene un tiempo de vida de entre 10 y 200 ns, en función de la polaridad del disolvente.

Síntesis de díadas con TTFs π -extendidos mediante cicloadición Diels-Alder de derivados de antraceno.

1.- Se han preparado los sistemas análogos de antraceno, pero que incorporan TTFs π -extendidos **180a-c**. Para este tipo de unión covalente, se ha determinado mediante experimentos de 1H -RMN a temperatura variable, su fragmentación en el intervalo de 50-80 °C, por lo que se podría emplear como un grupo protector y de bloqueo en la preparación de sistemas multicromofóricos más elaborados.

2.- Se ha llevado a cabo el estudio de las propiedades electroquímicas de los sistemas sintetizados **179** y **180a-c** mediante medidas de voltamperometría cíclica en CH_2Cl_2 y Tol/ CH_3CN (4/1), no encontrándose una interacción notable entre ambas unidades electroactivas en el estado fundamental. El derivado quinónico **179** presenta unos potenciales de reducción mejores que en la molécula sin sustituir debido a la presencia electroattractora del fullereno.

3.- El estudio fotofísico de las díadas **180a-c** revela tiempos de vida para el estado de cargas separadas ($D^{+\bullet}-A^{\bullet-}$) en el intervalo de 10-200 ns, de modo análogo a las díadas **173a-c**. Se comprueba así la estabilización específica que proporcionan los TTFs π -extendidos en el estado con separación de cargas.

4.- Las díadas preparadas en el presente trabajo, suponen un primer paso en el desarrollo de aproximaciones como el incremento de la separación entre ambas unidades electroactivas, o la utilización de sistemas multicomponente que cada vez tienden a imitar mejor los procesos naturales.

Síntesis de espirometanofullerenos mediante adición de diazocompuestos. Reacción retro-Bingel.

- 1.- Se ha llevado a cabo la síntesis de nuevos derivados espiránicos **187**, **188**, **189a,b** basados en C₆₀, empleando derivados de *p*-tosilhidrazona o diazocompuestos como precursores.
- 2.- El estudio de estas estructuras mediante electrólisis a potencial controlado (CPE) muestra la presencia de un proceso retro-Bingel, que se da por primera vez en aductos quinónicos no-Bingel.
- 3.- Para las estructuras **82a** y **189a** existen dos vías de reacción, de tal forma que aparte de la eliminación del resto orgánico correspondiente, se puede llegar a bisaductos con una distribución de regioisómeros que no se obtiene por síntesis química. En concreto, la formación del aducto *cis*-3 se consigue por primera vez en rendimientos elevados empleando este procedimiento electroquímico.
- 4.- El catálogo de derivados de [60]fullereno que se pueden desproteger selectivamente en condiciones de reducción electroquímica, se amplía más allá de aductos Bingel y los derivados quinónicos **82a** y **189a,b** pueden emplearse como grupos protectores-desprotectores en la síntesis de derivados de fullereno, regulando el control en la formación de regioisómeros que no son accesibles por síntesis directa.

Capítulo 2.

- 1.- Se han estudiado las propiedades ONL de diferentes compuestos D- π -A. En todos los casos el fragmento dador utilizado ha sido, o bien una unidad de 1,3-ditiol, o bien distintos derivados de TTF π -extendido.
- 2.- Para el caso de los derivados **237-239a-c** en los que se emplean distintas unidades etilénicas como espaciadores, las respuestas ONL obtenidas $\mu\beta(\text{exp})$ están comprendidas en el intervalo de $180\text{-}331 \times 10^{-48}$ esu, y muestran una notable mejoría con el aumento de la conjugación y la sustitución en el anillo de 1,3-ditiol.
- 3.- Las díadas **245a-c**, que tienen como espaciador entre ambas unidades electroactivas tiofeno, tienen respuestas ONL de $\mu\beta(0) = 317\text{-}370 \times 10^{-48}$ esu. Sin embargo, los valores obtenidos no mejoran los encontrados para los sistemas D- π -A en los que el grupo aceptor es diciano o triciano vinilo.
- 4.- En los sistemas **246a-c**, los valores de $\mu\beta$ calculados se encuentran en el intervalo de $479\text{-}534 \times 10^{-48}$ esu por lo que, a la espera de medidas experimentales, parecen resultados muy prometedores.

5.- El TTF y sus derivados π -extendidos presentan interés de cara a la preparación de materiales con propiedades eléctricas, ópticas o magnéticas simultáneas en un material, siendo por tanto de interés en la búsqueda de nuevos materiales multipropiedades.

Bibliografia

1. R. A. Marcus, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 1111.
2. (a) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.*, **1993**, 26, 198; (b) H. Kurreck, M. Huber, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 849; (c) P. Piotrowiak, *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, 28, 143.
3. (a) A. Aviram (Ed), *Molecular Electronics Science and Technology*, Engineering Foundation, New York, **1989**; (b) R. M. Metzger, Ch. Panetta, *New. J. Chem.*, **1991**, 15, 209; (c) J. P. Launay, *Molecular Electronics in Granular Nanoelectronics*, D. K. Ferry (Ed), Plenum Press, New York, **1991**; (d) *Acc. Chem. Res.*, 32, **1999**, número especial dedicado a *Molecular Materials in Electronics and Optoelectronic Devices*; (e) J. M. Endtner, F. Effenberger, A. Hartschub, H. Port, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 3037; (f) R. T. Hayes, M. R. Wasielewski, D. Gosztola, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 5563.
4. A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.*, **1974**, 29, 277.
5. (a) M. A. Fox, M. Chanon (Ed), *Photoinduced Electron Transfer*, Elsevier, Amsterdam, **1988**; (b) N. J. Head, A. M. Oliver, K. Look, N. R. Lokan, G. A. Jones, M. N. Paddon-Row, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 3219.
6. V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood (Ed), New York, **1991**.
7. (a) H. S. Nalwa, S. Miyata (Eds), *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, CRC Press, Boca Raton, Florida, **1996**; (b) H. S. Nalwa, *Adv. Mater.*, **1993**, 5, 342; (c) N. J. Long, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 21.
8. D. Chemla, J. Zyss (Eds), *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Academic Press, Orlando, FL, **1987**.
9. W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature*, **1990**, 347, 354.
10. T. Braun, A. P. Schubert, R. N. Kostoff, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 23.
11. H. W. Kroto, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, 111.
12. A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, *Nature*, **1991**, 350, 600.
13. P.-M. Allemand, K. C. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Holczer, S. Donovan, G. Grüner, J. D. Thompson, *Science*, **1991**, 253, 301.
14. Para una revisión reciente, véase: T. Da Ros, M. Prato, *Chem. Commun.*, **1999**, 663.

15. (a) L. W. Tutt, A. Kost, *Nature*, **1992**, 356, 225; (b) F. Kajzar, C. Taliani, R. Danieli, S. Rossini, R. Zamboni, *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, 217, 418.
16. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, **1985**, 318, 162.
17. (a) N. Martín, L. Sánchez, B. Illescas, I. Pérez, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 2527; (b) H. Imahori, Y. Sakata, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 2445; (c) D. M. Guldi, *Chem. Commun.*, **2000**, 321.
18. T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein, G. E. Hite, *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 130, 203.
19. N. Matsuzawa, D. A. Dixon, T. Fukunaga, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 7594.
20. (a) R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25, 127; (b) R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 1797.
21. R. C. Haddon, *Science*, **1993**, 261, 1545.
22. R. Rycko, G. Dabbagh, R. C. Haddon, *Fullerenes: Synthesis, Properties, and Chemistry of Large Carbon Clusters*, p. 25, G. S. Hammond, V. J. Kuck (Eds.), American Chemical Society, Symposium Series 481, **1992**.
23. (a) P. A. Heiney, J. E. Fischer, A. R. McGhie, W. J. Romanow, W. J. Denenstien, J. P. McCauley, A. B. Smith III, D. E. Cox, *Phys. Rev. Lett.*, **1991**, 66, 2911; (b) A. Dworkin, H. Swarc, S. Leach, J. P. Hare, T. J. Dennis, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **1991**, 3/2 II, 979; (c) J. S. Tse, D. D. Klug, D. A. Wislon, Y. P. Handa, *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, 183, 387.
24. H. D. Beckhaus, C. Rüchardt, M. Kao, F. Diederich, C. S. Foote, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, 63.
25. (a) R. S. Ruoff, D. S. Tse, R. Malhotra, D. C. Lorents, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 3379; (b) A. K. Evans, *J. Phys. Chem.*, **1998**, 102, 7016.
26. H. Ajie, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. D. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, R. Huffman, W. Krätschmer, Y. Rubin, K. E. Schriver, D. Sensharma, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 8630.
27. (a) A. D. Haymet, *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, 122, 421; (b) R. C. Haddon, L. E. Brus, K. Raghavachari, *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 125, 459; (c) S. Satpathy, *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 130, 545; (d) P. D. Hale, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 6087; (e) S. Larsson, A. Volosov, A. Rosen, *Chem. Phys. Lett.*, **1987**, 137, 501; (f) A. Rosen, B. Wastberg, *J. Chem. Phys.*, **1989**, 90, 2525.
28. (a) Q. Xie, E. Pérez-Cordero, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 3978; (b) L. Echegoyen, L. E. Echegoyen, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 31, 593.

29. C. Reed, R. D. Bolskar, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1075.
30. Para una revisión de las propiedades fotofísicas y fotoquímicas de los fullerenos, véase: M. Maggini, D. M. Guldi, *Photo- and Electroactive Fulleropyrrolidines*, Marcel-Dekker, **2000**, *6*, 149.
31. (a) F. Wudl, *Acc. Chem. Res.*, **1992**, *25*, 157; (b) R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature*, **1993**, *363*, 685; (c) A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 1138; (d) A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, **1994**; (e) F. Diederich, L. Isaacs, D. Philp, *Chem. Soc. Rev.*, **1994**, *23*, 243; (f) A. Hirsch, *Synthesis*, **1995**, 895; (g) *The Chemistry of Fullerenes*, R. Taylor (Ed.), World Scientific, Singapore, **1995**; (h) *Tetrahedron Symposium in-Print Number 60, Fullerene Chemistry*, A. B. Smith (Ed.), **1996**, *52*; (i) F. Diederich, C. Thilgen, *Science*, **1996**, *271*, 317; (j) M. Prato, *J. Mater. Chem.*, **1997**, *7*, 1097; (k) M. Prato, M. Maggini, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 519; (l) F. Diederich, M. Gómez-López, *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, *28*, 263; (m) A. Hirsch, *Top. Curr. Chem.*, **1999**, *199*; (n) J. L. Segura, N. Martín, *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, *29*, 13; (ñ) R. Taylor, *Synlett*, **2000**, 776.
32. K. A. Jolliffe, S. J. Langford, M. G. Ranasinghe, M. J. Shephard, M. N. Paddon-Row, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 1238.
33. (a) H. Imahori, K. Hagiwara, T. Akiyama, M. Akoi, S. Taniguchi, T. Okada, M. Shirakawa, Y. Sakata, *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, *263*, 545; (b) D. M. Guldi, K.-D. Asmus, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 5744.
34. P. A. Liddell, J. P. Sunida, A. N. McPherson, L. Noss, G. R. Seely, K. N. Clark, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *Photochem. Photobiol.*, **1994**, *60*, 537.
35. Y. Nakamura, T. Minowa, S. Tobita, H. Shizuka, J. Nishimura, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1995**, 2351.
36. T. Tago, T. Minowa, Y. Okada, J. Nishimura, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, *34*, 8461.
37. T. Gareis, O. Köthe, J. Daub, *Eur. J. Org. Chem.*, **1998**, 1549.
38. (a) S. R. Wilson, Q. Lu, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, *34*, 8043; (b) J. G. Allen, M. F. Hentenmaan, S. J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 571.
39. Y. Matsubara, H. Tada, S. Nagase, Z. Yoshida, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 5372.
40. (a) M. S. Meier, M. Poplawska, *J. Org. Chem.*, **1993**, *58*, 4524; (b) H. Irngartinger, C.-M. Köhler, U. Huber-Patz, W. Krätschmer, *Chem. Ber.*, **1994**, *127*, 581; (c) M. S. Meier, M. Poplawska, A. L. Compton, J. P. Shaw, T. Selegue, F. Guarr, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 7044; (d) M. S. Meier, D. J. Rice, *Fullerenes, Recent Advances in the Chemistry and Physics of*

- Fullerenes and Related Materials* **1995**, 2, 1128; (e) H. Irngartinger, A. Weber, T. Escher, *Liebigs Ann.*, **1996**, 1845; (f) H. Irngartinger, C.-M. Köhler, G. Baum, D. Fenske, *Liebigs Ann.*, **1996**, 1609; (g) H. Irngartinger, A. Weber, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 4137; (h) M. S. Meier, M. Poplawska, *Tetrahedron*, **1996**, 52, 5043; (i) H. Irngartinger, A. Weber, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 2075; (j) T. Da Ros, M. Prato, F. Novello, M. Maggini, M. De Amici, C. De Michele, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1997**, 59; (k) H. Irngartinger, A. Weber, T. Oeser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 1279; (l) H. Irngartinger, A. Weber, T. Escher, P. W. Fettel, F. Gassner, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 2087; (m) H. Irngartinger, A. Weber, T. Escher, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 1647; (n) A. Yashiro, Y. Nishida, K. Kobayashi, M. Ohno, *Synlett*, **2000**, 361.
41. P. de la Cruz, E. Espíldora, J. J. García, A. de la Hoz, F. Langa, N. Martín, L. Sánchez, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 4889.
 42. H. Irngartinger, P. W. Fettel, T. Escher, P. Tinnefeld, S. Nord, M. Sauer, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 455.
 43. (a) R. M. Williams, J. M. Zwier, J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 4093; (b) Y. Nakamura, T. Minowa, Y. Hayashida, S. Tobita, H. Shizuka, J. Nishimura, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1996**, 92, 377; (c) R. M. Williams, M. Koeberg, J. M. Lawson, Y.-Z. An, Y. Rubin, M. N. Paddon-Row, J. W. Verhoeven, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 5055; (d) G. E. Lawson, A. Kitaygorodskiy, Y.-P. Sun, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 5913; (e) S.-G. Liu, L. Shu, J. Rivera, H. Liu, J.-M. Raimundo, J. Roncali, A. Gorgues, L. Echegoyen, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 4884.
 44. A. I. de Lucas, N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 9391.
 45. M. Diekers, A. Hirsch, Ch. Luo, D. M. Guldi, K. Bauer, U. Nickel, *Org. Lett.*, **2000**, 2, 2741.
 46. I. Lamparth, C. Maichle-Mössmer, A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 1607.
 47. K. G. Thomas, V. Biju, D. M. Guldi, P. V. Kamat, M. V. George, *J. Phys. Chem.*, **1999**, 103, 8864.
 48. J. M. Lawson, A. M. Oliver, D. F. Rothenfluh, Y.-Z. An, G. A. Ellis, M. G. Ranasinghe, S. I. Khan, A. G. Franz, P. S. Ganapathi, M. J. Shepard, M. N. Paddon-Row, Y. Rubin, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 5032.
 49. (a) S. I. Khan, A. M. Oliver, M. N. Paddon-Row, Y. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 4919; (b) T. D. M. Bell, T. A. Smith, K. P. Ghiggino, M. G. Ranasinghe, M. J. Shepard, M. N. Paddon-Row, *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, 268, 223.

-
50. M. N. Paddon-Row, *Acc. Chem. Res.*, **1994**, *27*, 18.
51. (a) P. Belik, A. Gügel, A. Kraus, J. Spickermann, V. Enkelmann, G. Frank, K. Müllen, *Adv. Mater.*, **1993**, *5*, 854; (b) F. Diederich, U. Jonas, V. Gramlich, A. Herrmann, H. Ringsdorf, C. Thilgen, *Helv. Chim. Acta*, **1993**, *76*, 2445.
52. M. Prato, M. Maggini, C. Giacometti, G. Scorrano, G. Sardoná, G. Farnia, *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 5221.
53. D. M. Guldi, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 974.
54. D. M. Guldi, H. Hungerbühler, K.-D. Asmus, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 1783.
55. T. Da Ros, M. Prato, M. Carano, P. Ceroni, F. Paolucci, S. Roffia, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 11645.
56. (a) D. M. Guldi, M. Prato, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, 695; (b) D. M. Guldi, Ch. Luo, T. Da Ros, M. Prato, resultados sin publicar.
57. a) T. G. Linssen, K. Dürr, M. Hanack, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 103; (b) K. Dürr, S. Fiedler, T. Linben, A. Hirsch, M. Hanack, *Chem. Ber.*, **1997**, *130*, 1375; (c) A. Sastre, A. Gouloumis, P. Vazquez, T. Torres, V. Doan, B. J. Schwartz, F. Wudl, L. Echegoyen, J. Rivera, *Org. Lett.*, **1999**, *1*, 1807.
58. (a) J. Zheng, T. J. Dougherty, R. K. Pandey, *Chem. Commun.*, **1999**, 2469; (b) N. V. Tkachenko, L. Rantala, A. Y. Tauber, J. Helaja, P. H. Hynninen, H. Lemmetyinen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 9378; (c) F.-P. Montforts, O. Kutzki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, *39*, 599.
59. H. Murakami, Y. Okusa, S. Kiyonaka, I. Hamachi, S. Shinkai, N. Nakashima, *Chem. Lett.*, **1999**, 46.
60. (a) T. Akiyama, H. Imahori, Y. Sakata, *Chem. Lett.*, **1994**, 1447; (b) T. Akiyama, H. Imahori, A. Ajawakan, Y. Sakata, *Chem. Lett.*, **1996**, 907.
61. H. Imahori, Y. Sakata, *Adv. Mater.*, **1997**, *1*, 537.
62. (a) H. Imahori, Y. Sakata, *Chem. Lett.*, **1996**, 199; (b) T. Drovetskaya, Ch. A. Reed, P. Boyd, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 7971; (c) D. Kuciauskas, S. Lin, G. R. Seely, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, T. Drovetskaya, Ch. A. Reed, P. Boyd, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 15926; (d) H. Imahori, K. Hagiwara, T. Akiyama, S. Taniguchi, T. Okada, *Chem. Lett.*, **1995**, 265; (e) H. Imahori, K. Hagiwara, M. Aoki, T. Akiyama, S. Taniguchi, T. Okada, M. Shirakawa, Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 11771.

63. K. Yamada, H. Imahori, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Sakata, *Chem. Lett.*, **1999**, 895.
64. R. Fang II, D. I. Schuster, S. R. Wilson, *Org. Lett.*, **1999**, 1, 729.
65. M. G. Ranasinghe, A. M. Oliver, D. F. Rothenfluh, A. Salek, M. N. Paddon-Row, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 4797.
66. K. Tamaki, H. Imahori, Y. Nishimura, I. Yamazaki, A. Shimomura, T. Okada, Y. Sakata, *Chem. Lett.*, **1999**, 227.
67. P. S. Baran, R. R. Monaco, A. U. Khan, D. I. Schuster, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 8363.
68. I. G. Safonov, P. S. Baran, D. I. Schuster, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 8133.
69. (a) E. Dietel, A. Hirsch, E. Eichhorn, A. Rieker, S. Hackbarth, B. Röder, *Chem. Commun.*, **1998**, 1981; (b) D. M. Guldi, Ch. Luo, M. Prato, E. Dietel, A. Hirsch, *Chem. Commun.*, **2000**, 373.
70. a) J.-P. Bourgeois, F. Diederich, J.-F. Nierengarten, *Helv. Chem. Acta*, **1998**, 81, 1835; (b) N. Armaroli, G. Marconi, L. Echegoyen, J.-P. Bourgeois, F. Diederich, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 1629.
71. (a) P. Cheng, S. R. Wilson, D. I. Schuster, *Chem. Commun.*, **1999**, 89; (b) D. I. Schuster, P. Cheng, S. R. Wilson, V. Prokhorenko, M. Katterle, A. R. Holzwarth, S. E. Braslavsky, G. Klihm, R. M. Williams, Ch. Luo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 11599.
72. J.-F. Nierengarten, L. Oswald, J.-F. Nicoud, *Chem. Commun.*, **1998**, 1545.
73. S. Higashida, H. Imahori, T. Kaneda, Y. Sakata, *Chem. Lett.*, **1998**, 605.74.
74. H. Imahori, K. Yamada, M. Hasegawa, S. Taniguchi, T. Okada, Y. Sakata, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 2626.
75. H. Imahori, S. Cardoso, D. Tatman, S. Lin, L. Noss, G. Seely, L. Sereno, J. Chessa de Silber, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, *Photochem. Photobiol.*, **1995**, 62, 1009.
76. P. S. Liddell, K. Kuciauskas, L. P. Sumida, B. Nash, D. Nguyen, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 1400.
77. D. Carbonera, M. D. Valentín, C. Corvaja, G. Agostini, G. Giacometti, P. A. Liddell, D. Kuciauskas, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 4398.
78. D. Kuciauskas, P. A. Liddell, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 10880.

-
79. K. Tamaki, H. Imahori, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Sakata, *Chem. Commun.*, **1999**, 625.
80. (a) H. Imahori, H. Yamada, S. Ozawa, K. Ushida, Y. Sakata, *Chem. Commun.*, **1999**, 1165; (b) H. Imahori, H. Yamada, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Sakata, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 2099.
81. G. Steinberg-Yfrach, J.-L. Rigoud, E. N. Duranti, A. L. Moore, D. Gust, T. A. Moore, *Nature*, **1998**, *392*, 479.
82. M. Fujitsuka, O. Ito, H. Imahori, K. Yamada, H. Yamada, Y. Sakata, *Chem. Lett.*, **1999**, 721.
83. (a) J.-F. Nierengarten, C. Schall, J.-F. Nicoud, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, 1934; (b) X. Camps, E. Dietel, A. Hirsch, S. Pyo, L. Echegoyen, S. Hackbarth, B. Röder, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 2362.
84. G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science*, **1995**, *270*, 1789.
85. (a) J.-F. Nierengarten, J.-F. Eckert, J.-F. Nicoud, L. Ouali, V. Krasnikov, G. Hadziioannou, *Chem. Commun.*, **1999**, 617; (b) N. Armaroli, F. Barigelletti, P. Ceroni, J.-F. Eckert, J.-F. Nicoud, J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.*, **2000**, 599; (c) J.-F. Eckert, J.-F. Nicoud, J.-F. Nierengarten, S.-G. Liu, L. Echegoyen, F. Barigelletti, N. Armaroli, L. Ouali, V. Krasnikov, G. Hadziioannou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 7647.
86. (a) T. Yamashiro, Y. Aso, T. Otsubo, H. Tang, Y. Harima, K. Yamashita, *Chem. Lett.*, **1999**, 443; (b) P. A. van Hal, J. Knop, B. M. Langeveld-Voss, S. C. Meskers, J. C. Hummelen, R. A. Janssen, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 5974.
87. (a) J. L. Segura, N. Martín, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 3239; (b) J. L. Segura, R. Gómez, N. Martín, Ch. Luo, D. M. Guldi, *Chem. Commun.*, **2000**, 701.
88. (a) F. Diederich, C. Dietrich-Buchecker, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 781; (b) N. Armaroli, F. Diederich, C. Dietrich-Buchecker, L. Flamigni, G. Marconi, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 406; (c) F. Diederich, L. Echegoyen, M. Gómez-López, R. Kessinger, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, **1999**, 1577.
89. P. R. Ashton, F. Diederich, M. Gómez-López, J.-F. Nierengarten, J. A. Preece, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 1448.
90. J. Wang, C. D. Gutsche, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 6273.

91. T. Habicher, J.-F. Nierengarten, V. Gramlich, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 1916.
92. (a) M. Maggini, A. Donó, G. Scorrano, M. Prato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 845; (b) D. Armspach, E. C. Constable, F. Diederich, C. E. Housecraft, J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.*, **1996**, 2009; (c) D. Armspach, E. C. Constable, F. Diederich, C. E. Housecraft, J.-F. Nierengarten, *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 723; (d) M. Maggini, D. M. Guldi, S. Mondini, G. Scorrano, F. Paolucci, P. Ceroni, S. Rofia, *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 1992; (e) Ch. Luo, D. M. Guldi, M. Maggini, E. Menna, S. Mondini, N. A. Kotov, M. Prato, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39, 3905.
93. A. Polese, S. Mondini, A. Bianco, C. Toniolo, G. Scorrano, D. M. Guldi, M. Maggini, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 3446.
94. (a) N. Armaroli, F. Diederich, L. Echegoyen, T. Habicher, L. Flamigni, G. Marconi, J.-F. Nierengarten, *New. J. Chem.*, **1999**, 77; (b) T. Da Ros, M. Prato, D. M. Guldi, E. Alessio, M. Ruzzi, L. Pasimeri, *Chem. Commun.*, **1999**, 635.
95. D. M. Guldi, Ch. Luo, T. Da Ros, M. Prato, E. Dietel, A. Hirsch, *Chem. Commun.*, **2000**, 375.
96. Véase: (a) J. L. Segura, N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, en prensa; (b) Libro de resúmenes de la última “*International Conference of Science and Technology of Synthetic Metals*”, ICSM Montpellier, Francia, Julio **1998**.
97. F. Wudl, G. M. Smith, E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1970**, 1453.
98. (a) M. R. Bryce, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 11; (b) M. B. Nielsen, Ch. Lamholt, J. Becher, *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, 29, 153; (c) M. R. Bryce, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 589.
99. N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, R. Andreu, J. Garín, J. Orduna, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 5979; ; (b) N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, R. Andreu, J. Garín, J. Orduna, E. Ortí, P. M. Viruela, R. Viruela, *J. Phys. Chem. Solids*, **1997**, 58, 1713.
100. K. B. Simonsen, V. V. Konovalov, T. A. Konovalova, T. Kawai, M. P. Cava, L. D. Kispert, R. M. Metzger, J. Becher, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, **1999**, 657.
101. (a) C. Boule, J. M. Rabreau, P. Hudhomme, M. Cariou, M. Jubault, A. Gorgues, J. Orduna, J. Garín, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 3909; (b) P. Hudhomme, C. Boule, J. M. Rabreau, M. Cariou, M. Jubault, A. Gorgues, *Synth. Metals*, **1998**, 94, 73; (c) D. Kreher, S. G. Liu, C. Boule, M. Cariou,

- P. Hudhomme, A. Gorgues, M. Mas, C. Rovira, J. Veciana, *Synth. Metals*, **1999**, *103*, 2368.
102. J. Llacay, J. Veciana, J. Vidal-Gancedo, J. L. Bourdelande, R. González-Moreno, C. Rovira, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 5201.
103. (a) J. Llacay, M. Mas, E. Molins, J. Veciana, D. Powell, C. Rovira, *Chem. Commun.*, **1997**, 659; (b) C. Boulle, M. Cariou, M. Bainville, A. Gorgues, P. Hudhomme, J. Orduna, J. Garín, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 81.
104. J. L. Segura, E. M. Priego, N. Martín, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, *41*, 7737.
105. (a) J. L. Segura, E. M. Priego, N. Martín, Ch. Luo, D. M. Guldi, *Org. Lett.*, en prensa; (b) S. Ravaine, P. Delhaés, P. Leriche, M. Sallé, *Synth. Metals*, **1997**, *87*, 93.
106. T. Suzuki, Y. Maruyama, T. Akasaka, W. Ando, K. Kobayashi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 1359.
107. N. Martín, L. Sánchez, M. A. Herranz, D. M. Guldi, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 4648.
108. D. M. Guldi, S. González, N. Martín, A. Antón, J. Garín, J. Orduna, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 1978.
109. (a) Y. Yamashita, Y. Kobayashi, T. Miyashi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, *28*, 1052; (b) M. R. Bryce, A. J. Moore, M. Hassan, G. J. Ashwell, A. T. Fraser, W. Clegg, M. B. Hursthouse, A. J. Karaulov, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1990**, *29*, 1450; (c) N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, E. Ortí, P. M. Viruela, R. Viruela, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 1268; (d) N. Martín, E. Ortí, "Quinonoid π -extended Tetrathiafulvalenes (TTFs)", H. S. Nalwa (Eds.), Academic Press, London, U.K., **2000**, *3*, 245.
110. (a) M. R. Bryce, W. Devenport, A. J. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 1761; (b) T. Otsubo, Y. Aso, K. Takimiya, *Adv. Mater.*, **1996**, *8*, 203; (c) N. Martín, I. Pérez, L. Sánchez, C. Seoane, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 870; (d) J. Becher, J. Lau, P. Mork, "Electronic Materials: The Oligomer Approach", K. Müllen y G. Wegner, (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, *2*, 198; (e) I. Pérez, S.-G. Liu, N. Martín, L. Echegoyen, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 3796.
111. (a) N. Martín, I. Pérez, L. Sánchez, C. Seoane, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 5690; (b) M. A. Herranz, N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, D. M. Guldi, *J. Organometal. Chem.*, **2000**, *2*, 599; (c) N. Martín, L. Sánchez, D. M. Guldi, *Chem. Commun.*, **2000**, 113.
112. (a) M. Prato, Q. Chan Li, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 1148; (b) T. Grösser, M. Prato, V. Lucchini, A. Hirsch, F. Wudl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *35*, 1343; (c) N. Jagerovic, J. Elguero, J. L. Aubagnac,

- Tetrahedron*, **1996**, 52, 6733; (d) C. K.-F. Shen, K.-M. Chien, C.-G. Juo, G.-R. Her, T.-Y. Luh, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 9242; (e) G. Schick, A. Hirsch, H. Mauser, T. Clark, *Chem. Eur. J.*, **1996**, 2, 935; (f) E. Cloutet, Y. Gnanou, J.-L. Fillaut, D. Astruc, *Chem. Commun.*, **1996**, 1565; (g) C. K.-F. Shen, H. Yu, C.-G. Juo, K.-M. Chien, G.-R. Her, T.-Y. Luh, *Chem. Eur. J.*, **1997**, 3, 744; (h) J. Zhou, A. Rieker, T. Grösser, A. Skiebe, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1997**, 1.
113. A. A. Ovcharenko, V. A. Chertkov, A. V. Korchava, M. A. Yurovskaya, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 6933.
 114. W. Duczec, H. J. Niclas, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 2457.
 115. M. Ohno, A. Yashiro, S. Eguchi, *Synlett*, **1996**, 815.
 116. (a) J. W. Lown, *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Wiley, New York, **1984**; (b) O. Tsuge, S. Kanemasa, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **1989**, 45, 23.
 117. M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 9798.
 118. J. Averdung, J. Mattay, *Tetrahedron* **1996**, 52, 5407.
 119. M. Iyoda, F. Sultana, M. Komatsu, *Chem. Lett.*, **1995**, 1133.
 120. X. Zhang, M. Willems, C. S. Foote, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34, 8187.
 121. S.-H. Wu, W.-Q. Sun, D.-W. Zhang, L.-H. Shu, H.-M. Wu, J.-F. Xu, X.-F. Lao, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **1998**, 2733.
 122. W. Zhang, Y. Su, L. Gan, J. Jiang, Ch. Huang, *Chem. Lett.*, **1997**, 1007.
 123. L. Gan, J. Jiang, W. Zhang, Y. Su, Y. Shi, Ch. Huang, J. Pan, M. Lü, Y. Wu, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 4240.
 124. P. de la Cruz, A. de la Hoz, L. M. Font, F. Langa, M. C. Pérez-Rodríguez, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 6053.
 125. M. Maggini, G. Scorrano, A. Bianco, C. Toniolo, R. P. Sijbesma, F. Wudl, M. Prato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 305.
 126. L.-H. Shu, G.-W. Wang, S.-H. Wu, H.-M. Wu, X.-F. Lao, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 3871.
 127. S. R. Wilson, Y. Wang, J. Cao, X. Tan, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 775.
 128. X. Tan, D. I. Schuster, S. R. Wilson, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 4187.
 129. A. Bianco, M. Maggini, G. Scorrano, C. Toniolo, G. Marconi, C. Villani, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 4072.
 130. F. Novello, M. Prato, T. Da Tos, M. de Amici, A. Bianco, C. Toniolo, M. Maggini, *Chem. Commun.*, **1996**, 903.

-
131. B. Illescas, J. Rifé, R. M. Ortuño, N. Martín, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 6246.
132. T. Da Ros, M. Prato, V. Lucchini, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 4289.
133. (a) C. Corvaja, M. Maggini, M. Prato, G. Scorrano, M. Venzin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 8857; (b) F. Arena, F. Bullo, F. Conti, C. Corvaja, M. Maggini, M. Prato, G. Scorrano, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 789.
134. Y. Sun, T. Drovetskaya, R. D. Bolskar, R. Bau, P. D. W. Boyd, C. A. Reed, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 3642.
135. (a) G. R. Deviprasad, M. S. Rahman, F. D'Souza, *Chem. Commun.*, **1999**, 849; (b) P. de la Cruz, A. de la Hoz, F. Langa, N. Martín, M. Carmen Pérez, L. Sánchez, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 3433.
136. (a) B. Illescas, N. Martín, C. Seoane, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 2015; (b) B. Illescas, N. Martín, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 5986.
137. (a) M. Maggini, A. Karlsson, L. Pasimeri, G. Scorrano, M. Prato, L. Vali, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, *30*, 2985; (b) M. Maggini, L. Pasimeri, M. Prato, G. Scorrano, L. Valli, *Langmuir*, **1994**, *10*, 4164.
138. Ch. Luo, C. Huang, L. Gan, D. Zhou, W. Xia, Q. Zhuang, Y. Zhao, Y. Huang, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 16685.
139. P. Wang, B. Cheng, R. M. Metzger, T. Da Ros, M. Prato, *J. Mater. Chem.*, **1997**, *7*, 2397.
140. G. Agostini, C. Corvaja, M. Maggini, L. Pasimeni, M. Prato, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 13416.
141. P. Zhou, G.-Q. Chen, C.-Z. Li, F.-S. Du, Z.-C. Li, F.-M. Li, *Chem. Commun.*, **2000**, 797.
142. K. Hutchison, J. Gao, G. Schick, Y. Rubin, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 5611.
143. (a) M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, G. Brusatin, P. Innocenzi, M. Guglielmi, A. Renier, R. Signorini, M. Meneghetti, R. Bozio, *Adv. Mater.*, **1995**, *7*, 404; (b) R. Signorini, M. Zerbetto, M. Meneghetti, R. Bozio, M. Maggini, C. De Faveri, M. Prato, G. Scorrano, *Chem. Commun.*, **1996**, 1891.
144. M. Maggini, C. De Faver, G. Scorrano, M. Prato, G. Brusatin, M. Guglielmi, M. Meneghetti, R. Signorini, R. Bozio, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 2501.
145. A. Bianco, F. Gasparrini, M. Maggini, D. Misiti, A. Polese, M. Prato, G. Scorrano, C. Toniolo, C. Villani, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 7550.
146. (a) T. Da Ros, M. Prato, F. Novello, M. Maggini, E. Banfi, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 9070; (b) H. Murakami, M. Shirakusa, T. Sagara, N. Nakashima, *Chem. Lett.*, **1999**, 815.

147. A. Kurz, C. M. Halliwell, J. J. Davis, H. A. O. Hill, G. W. Canters, *Chem. Commun.*, **1998**, 433.
148. S. Scherga, T. Da Ros, P. Linda, C. Ebert, L. Gardossi, M. Prato, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 7791.
149. A. M. Cassell, C. S. Asplund, J. M. Tour, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 2404.
150. A. M. Cassell, W. A. Scrivens, J. M. Tour, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37, 1528.
151. F. Wudl, A. Hirsch, K. C. Khemani, T. Suzuki, P. M. Allemand, A. Koch, H. Eckert, G. Srdanov, H. Webb, *Fullerenes: Synthesis, Properties, and Chemistry of Large Carbon Clusters*; ACS Symposium Series 468; American Chemical Society, p. 161, G. S. Hammond, V. S. Kuck (Eds.); Washington, DC, **1992**.
152. (a) A. B. Smith III, R. M. Strongin, L. Brard, G. T. Furst, W. J. Romanow, K. G. Owens, R. C. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 5829; (b) T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 7301.
153. T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, Ö. Almarsson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 7300.
154. T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, Ö. Almarsson, *Science*, **1991**, 254, 1186.
155. S. Shi, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10656.
156. M. Prato, A. Bianco, M. Maggini, G. Scorrano, C. Toniolo, F. Wudl, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 5578.
157. L. Isaacs, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta.*, **1993**, 76, 1231.
158. A. Skiebe, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 335.
159. T. Ishida, K. Shinozuka, M. Kubota, M. Ohashi, T. Nogami, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1841.
160. H. J. Bestmann, C. Moll, C. Bingel, *Synlett*, **1996**, 729.
161. E.-U. Wallenborn, R. F. Haldimann, F.-G. Klärner, F. Diederich, *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 2258.
162. C. C. Zhu, Y. Xu, Y. Q. Liu, D. B. Zhu, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 1996.
163. (a) R. A. J. Janssen, J. C. Hummelen, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 544; (b) R. González, J. C. Hummelen, F. Wudl, *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 2618.

-
164. M. Eiermann, F. Wudl, M. Prato, M. Maggini, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 8364.
165. R. Pellicciari, D. Annibali, G. Constantino, M. Marinozzi, B. Natalini, *Synlett*, **1997**, 1196.
166. K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, F. Wudl, G. Srdanov, S. Shi, C. Li, M. Kao, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 9836.
167. R. V. Bensasson, E. Bienvenüe, C. Fabre, J.-M. Janot, E. J. Land, S. Leach, V. Leboulaire, A. Rassat, S. Roux, P. Seta, *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 270.
168. R. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl, J. A. Castor, C. Wilkins, S. H. Friedman, D. L. DeCamp, G. L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 6510.
169. S. H. Friedman, D. L. DeCamp, R. L. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl, G. L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 6506.
170. J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 532.
171. C. Toniolo, A. Bianco, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, M. Marastoni, R. Tomatis, S. Spisani, G. Palú, E. D. Blair, *J. Med. Chem.*, **1994**, *37*, 4558.
172. M. Kesharavz-K., B. Knight, R. C. Haddon, F. Wudl, *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 5149.
173. (a) F. Wudl, T. Suzuki, M. Prato, *Synth. Met.*, **1993**, *59*, 297; (b) M. Eiermann, R. C. Haddon, B. Knight, Q. Li, M. Maggini, N. Martín, T. Ohno, M. Prato, T. Suzuki, F. Wudl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 1591.
174. (a) B. Knight, N. Martín, T. Ohno, E. Ortí, C. Rovira, J. Veciana, J. Vidal-Gancedo, P. Viruela, R. Viruela, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 9871; (b) T. Ohno, N. Martín, B. Knight, F. Wudl, T. Suzuki, H. Yu, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 1306; (c) N. Martín, B. Knight, F. Wudl, *Synth. Metals*, **1997**, *86*, 2271.
175. a) N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science*, **1992**, *258*, 1474; (b) R. A. J. Janssen, M. P. T. Christiaans, K. Pakbaz, D. Moses, J. C. Hummelen, N. S. Sariciftci, *J. Chem. Phys.*, **1995**, *102*, 2628; (c) R. A. J. Janssen, J. C. Hummelen, K. Lee, K. Pakbaz, N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, F. Wudl, *J. Chem. Phys.*, **1995**, *103*, 788; (d) B. Kraabel, J. C. Hummelen, D. Vacar, D. Moses, N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, F. Wudl, *J. Chem. Phys.*, **1996**, *104*, 4267.
176. M. W. J. Beulen, L. Echegoyen, *Chem. Commun.*, **2000**, 1065.
177. (a) Y.-Z. An, A. L. Viado, M. J. Arce, Y. Rubin, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 8330; (b) B. Kräutler, J. Maynollo, *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 5033; (c) M. Ohno, T. Azuma, S. Kojima, Y. Shirakawa, S. Eguchi, *Tetrahedron*, **1996**,

- 52, 4983; (d) V. M. Rotello, J. B. Howard, T. Yadav, M. M. Conn, E. Viani, L. M. Giovane, A. L. Lafleur, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34, 1561; (e) M. Prato, T. Suzuki, H. Foroudian, Q. Li, K. Khemani, F. Wudl, J. Leonetti, R. D. Little, T. White, B. Rickborn, S. Yamago, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 1594; (f) J. Averdung, J. Mattay, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35, 6661; (g) G. Mehta, M. B. Viswanath, *Synlett*, **1995**, 679; (h) A. Pulovskis, J. Kacens, O. Neilands, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 285; (i) H. Takeshita, J.-F. Liu, N. Krato, A. Mori, R. Isobe, *Chem. Lett.*, **1995**, 377.
178. F. Meidine, R. Roers, G. J. Langley, A. G. Avent, A. D. Darwish, S. Firth, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1342.
179. (a) Y.-Z. An, J. L. Anderson, Y. Rubin, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 4799; (b) Y. Rubin, S. Khan, D. Y. Freedberg, Ch. Yeretzian, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 344.
180. (a) P. Belik, A. Gügel, J. Spikermann, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 78; (b) A. Gügel, A. Kraus, J. Spikermann, P. Belik, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 559; (c) A. Kraus, A. Gügel, P. Belik, M. Walter, K. Müllen, *Tetrahedron*, **1995**, 51, 9927; (d) P. Belik, A. Gügel, A. Kraus, M. Walter, K. Müllen, *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 3307.
181. Para una revisión reciente de *o*-QDMs y su aplicación a los fullerenos, véase: J. L. Segura, N. Martín, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 3199.
182. S.-G. Liu, L. Echegoyen, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 1157.
183. B. Gigante, C. Santos, T. Fonseca, M. J. M. Curto, H. Luftmann, K. Bergander, M. N. Berberan-Santos, *Tetrahedron*, **1999**, 55, 6175.
184. X. Zhang, Ch. S. Foote, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 5235.
185. (a) H. Tomioka, K. Yamamoto, *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, **1995**, 1961; (b) H. Tomioka, M. Ichihashi, K. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 5371.
186. A. Kraus, M. Schenider, A. Gügel, K. Müllen, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 763.
187. B. Illescas, N. Martín, C. Seoane, P. de la Cruz, F. Langa, F. Wudl, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 8307.
188. P. de la Cruz, A. de la Hoz, F. Langa, B. Illescas, N. Martín, *Tetrahedron*, **1997**, 53, 2599.
189. A. Puplovskis, J. Kacens, O. Neilands, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 285.
190. M. Taki, S. Takigami, Y. Watanabe, Y. Nakamura, Y. Nishimura, *J. Polym. J.*, **1997**, 29, 1020.

191. S. Pyo, L. Shu, L. Echegoyen, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 7653.
192. M. Iyoda, F. Sultana, S. Sasaki, H. Butenschön, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 579.
193. Ch.-F. Yen, K. Peddinti, Ch.-Ch. Liao, *Org. Lett.*, **2000**, 2, 2909.
194. (a) L. A. Paquette, R. J. Graham, *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 2958; (b) L. A. Paquette, W. E. Trego, *Chem. Commun.*, **1996**, 419; (c) Y. Murata, N. Kato, K. Fujiwara, K. Komatsu, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 3483.
195. A. Gügel, P. Belik, M. Walter, A. Kraus, E. Harth, M. Wagner, J. Spikermann, K. Müllen, *Tetrahedron*, **1996**, 52, 5007.
196. (a) K. Mikami, S. Matsumoto, Y. Okubo, T. Suenobu, S. Fukuzumi, *Synlett*, **1999**, 1130; (b) K. Mikami, S. Matsumoto, Y. Okubo, M. Fujitsuka, O. Ito, T. Suenobu, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 2236.
197. T. Muraoka, H. Asaji, Y. Yamamoto, I. Matsuda, K. Itoh, *Chem. Commun.*, **2000**, 199.
198. (a) M. J. Arce, A. L. Viado, Y.-Z. An, S. I. Khan, Y. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 3775; (b) T.-Y. Hsiao, K. C. Santhosh, K.-F. Liou, Ch.-H. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 12232; (c) G. Schick, T. Jarrosson, Y. Rubin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 2360; (d) H. Inoue, H. Yamaguchi, T. Suzuki, T. Akasaka, S. Murata, *Synlett*, **2000**, 1178.
199. M. Ohno, Y. Shirakawa, S. Eguchi, *Synthesis*, **1998**, 1812.
200. M. Diekers, A. Hirsch, S. Pyo, J. Rivera, L. Echegoyen, *Eur. J. Org. Chem.*, **1998**, 1111.
201. (a) B. Illescas, N. Martín, C. Seoane, E. Ortí, P. M. Viruela, R. Viruela, A. de la Hoz, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 7585; (b) B. M. Illescas, N. Martín, I. Pérez, C. Seoane, *Synth. Metals*, **1999**, 103, 2344.
202. (a) M. Iyoda, F. Sultana, F. Sasaki, M. Yoshida, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1929; (b) M. Iyoda, S. Sasaki, F. Sultana, M. Yoshida, Y. Kuwatani, S. Nagase, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 7987.
203. M. Ohno, N. Koide, S. Eguchi, *Heterocycl. Commun.*, **1995**, 1, 125.
204. U. M. Fernández-Paniagua, B. Illescas, N. Martín, C. Seoane, *J. Chem. Soc., Perkin Trans I*, **1996**, 1077.
205. Para una revisión de fullerenos heterocíclicos, ver: S. Eguchi, M. Ohno, S. Kojima, N. Koide, A. Yashiro, Y. Shirakawa, H. Ishida, *Fullerene Sci. Technol.*, **1996**, 4, 303.
206. (a) M. Ohno, N. Koide, H. Sato, S. Eguchi, *Tetrahedron*, **1997**, 53, 9075; (b) G. Torres-García, H. Luftmann, C. Wolff, J. Mattay, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62,

- 2752; (c) U. M. Fernández-Paniagua, B. Illescas, N. Martín, C. Seoane, P. de la Cruz, A. de la Hoz, F. Langa, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 3705; (d) J.-M. Janot, E. Bienvenüe, P. Seta, R. V. Bensasson, A. C. Tomé, R. F. Enes, J. A. Cavaleiro, S. Leach, X. Camps, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, **2000**, 301.
207. (a) A. Herrera, R. Martínez, B. González, B. Illescas, N. Martín, C. Seoane, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 4873; (b) B. González, A. Herrera, B. Illescas, N. Martín, R. Martínez, F. Moreno, L. Sánchez, A. Sánchez, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 6807; (c) A. C. Tomé, R. F. Enes, J. P. C. Tomé, J. Rocha, M. G. Neves, J. A. S. Cavaleiro, J. Elguero, *Tetrahedron*, **1998**, 54, 11141; (d) J.-H. Liu, A.-T. Wu, M.-H. Huang, Ch.-W. Wu, W.-S. Chung, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 3395.
208. (a) N. Martín, A. Martínez-Grau, L. Sánchez, C. Seoane, M. Torres, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 8074; (b) M. Ohno, H. Sato, S. Eguchi, *Synlett*, **1999**, 207.
209. M. Manoharan, F. De Proft, P. Geerlings, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 6132.
210. L. Isaacs, R. F. Haldimann, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 2339.
211. (a) L. Isaacs, P. Seiler, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 1466; (b) F. Cardullo, L. Isaacs, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, C. Boudon, M. Gross, *Chem. Commun.*, **1996**, 797; (c) R. F. Haldimann, F.-G. Klärner, F. Diederich, *Chem. Commun.*, **1997**, 237; (d) W. Qian, Y. Rubin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 2356; (e) W. Qian, Y. Rubin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39, 3133.
212. Y.-Z. An, G. A. Ellis, A. L. Viado, Y. Rubin, *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 6353.
213. M. Taki, S. Sugita, Y. Nakamura, E. Kasashima, E. Yashima, Y. Okamoto, J. Nishimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 926.
214. (a) T. Ishi-I, K. Nakashima, S. Shinkai, *Chem. Commun.*, **1998**, 1407; (b) T. Ishi-I, R. Iguchi, S. Shinkai, *Tetrahedron*, **1999**, 55, 3883.
215. (a) J. A. Schlueter, J. M. Seaman, S. Taha, H. Cohen, K. R. Lykke, H. H. Wang, J. M. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 972; (b) M. Tsuda, T. Ishida, T. Nogami, S. Kurono, M. Ohashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1296; (c) K. Komatsu, Y. Murata, N. Sugita, K. Takeuchi, T. S. M. Wan, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34, 8473; (d) F. Effenberger, G. Grube, *Synthesis*, **1998**, 1372; (e) F. Ilhan, V. M. Rotello, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 1455.
216. B. Kräutler, T. Müller, J. Maynollo, K. Gruber, C. Kratky, P. Ochsenbein, D. Schwarzenbach, H.-B. Bürgi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 1204.

217. R. Schwenninger, T. Müller, B. Kräutler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 9317.
218. C. Bingel, *Chem. Ber.*, **1993**, *126*, 1957.
219. J.-F. Nierengarten, V. Gramlich, F. Cardullo, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 2101; (b) X. Camps, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **1997**, 1595.
220. F. Djojo, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 344.
221. F. Djojo, A. Hirsch, S. Gimme, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 3027.
222. L. Pasimeri, A. Hirsch, I. Lamparth, A. Herzog, M. Maggini, M. Prato, C. Corvaja, G. Scorrano, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 12896.
223. (a) I. Lamparth, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1727; (b) C. F. Richardson, D. I. Schuster, S. R. Wilson, *Org. Lett.*, **2000**, *2*, 1011.
224. G. A. Burley, P. A. Keller, S. G. Pyne, G. E. Ball, *Chem. Commun.*, **1998**, 2539.
225. (a) J. P. Bourgeois, L. Echegoyen, M. Fibbioli, E. Pretsch, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, 2118; (b) M. J. Van Eis, R. J. Alvarado, L. Echegoyen, P. Seiler, F. Diederich, *Chem. Commun.*, **2000**, 1859.
226. (a) R. Deschenaux, M. Even, D. Guillon, *Chem. Commun.*, **1998**, 537; (b) N. Tirelli, F. Cardullo, T. Habicher, U. W. Suter, F. Diederich, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, **2000**, 193.
227. (a) J.-F. Nierengarten, C. Schall, J.-F. Nicoud, B. Heinrich, D. Guillon, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 5747; (b) D. Felder, J.-L. Gallani, D. Guillon, B. Heinrich, J.-F. Nicoud, J.-F. Nierengarten, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, *39*, 201.
228. (a) M. Brettreich, A. Hirsch, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 2731; (b) J.-F. Nierengarten, D. Felder, J.-F. Nicoud, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 269; (c) A. Herzog, A. Hirsch, O. Vostrowsky, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 171; (d) M. Brettreich, S. Burghardt, C. Böttcher, T. Bayerl, S. Bayerl, A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, *39*, 1845; (e) M. Hetzer, H. Clausen-Schaumann, S. Bayerl, T. M. Bayerl, X. Camps, O. Vostrowsky, A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, *38*, 1962.
229. M. Keshavarz-K., B. Knight, R. C. Haddon, F. Wudl, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *52*, 5149.
230. F. Cardullo, P. Seiler, L. Isaacs, J.-F. Nierengarten, R. F. Haldimann, F. Diederich, T. Mordasini-Denti, W. Thiel, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, *Helv. Chim. Acta*, **1997**, *80*, 343.

231. R. Kessinger, J. Crassous, A. Herrmann, M. Rüttimann, L. Echegoyen, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37, 1919.
232. R. Kessinger, M. Gómez-López, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, L. Echegoyen, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 8545.
233. L. E. Echegoyen, F. D. Djojo, A. Hirsch, L. Echegoyen, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 4994.
234. N. S. Fender, B. Nuber, D. I. Schuster, S. R. Wilson, L. Echegoyen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, **2000**, 1924.
235. L. L. Dugan, D. M. Turetsky, C. Du, D. Lobner, M. Wheeler, C. R. Almli, C. K.-F. Shen, T.-Y. Luh, D. W. Choi, T.-S. Lin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1997**, 94, 9434.
236. G. Rapenne, J. Crassous, A. Collet, L. Echegoyen, F. Diederich, *Chem. Commun.*, **1999**, 1121.
237. C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, A. Herrmann, M. Rüttimann, J. Crassous, F. Cardullo, L. Echegoyen, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 7860.
238. J. Crassous, J. Rivera, N. S. Fender, L. Shu, L. Echegoyen, C. Thilgen, A. Hermann, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 1613.
239. R. Kessinger, N. S. Fender, L. E. Echegoyen, C. Thilgen, L. Echegoyen, F. Diederich, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 2184.
240. N. N. P. Moonen, C. Thilgen, L. Echegoyen, F. Diederich, *Chem. Commun.*, **2000**, 335.
241. A. M. Abeysekera, J. Grimshaw, S. D. Perera, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, **1990**, 1797.
242. C. Green, *J. Org. Chem.*, **1979**, 44, 1476.
243. J. Garín, J. Orduna, S. Uriel, A. J. Moore, M. R. Bryce, S. Wegener, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, *Synthesis*, **1994**, 489.
244. G. Steimecke, H. J. Sieler, R. Kirmse, E. Hoyer, *Phosphorus & Sulfur*, **1979**, 7, 49.
245. M. R. Bryce, A. J. Moore, *Synthesis*, **1996**, 26.
246. M. R. Bryce, A. J. Moore, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **1991**, 157.
247. G. J. Marshallsay, M. R. Bryce, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 6847.
248. J. Chlisturnoff, D. Cliffl, A. J. Bard, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, H. S. Nalwa (Ed.) John Wiley & Sons Ltd., **1997**.
249. S.-G. Liu, I. Pérez, N. Martín, L. Echegoyen, *J. Org. Chem.*, en prensa.

-
250. M. R. Bryce, M. A. Coffin, M. B. Husrthouse, A. I. Karaulov, K. Müllen, H. Schiech, *Tetrahedron Lett.*, **1991**, 32, 6029.
251. J. M. Hawkins, A. Meyer, T. A. Lewis, S. Loren, F. J. Hollander, *Science*, **1991**, 252, 312.
252. G. Saito, T. Teramoto, A. Otsuka, Y. Sugita, T. Ban, M. Kusunoki, K. Sakaguchi, *Synth. Met.*, **1994**, 64, 359.
253. B. Nuber, F. Hampel, A. Hirsch, *Chem. Commun.*, **1996**, 1799.
254. D. M. Guldi, M. Maggini, *Gazz. Chim. Ital.*, **1997**, 127, 779.
255. (a) D. M. Guldi, L. Sánchez, N. Martín, *J. Mater. Chem.*, enviado para su publicación; (b) D. M. Guldi, H. Hungerbuehler, E. Janata, K. D. Asmus, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 6, 84.
256. N. Martín, I. Pérez, L. Sánchez, D. M. Guldi, resultados sin publicar.
257. P. Blanchard, K. Boubekeur, M. Sallé, G. Duguay, M. Jubault, A. Gorgues, J. D. Martín, E. Canadell, P. Auban-Senzier, D. Jérôme, P. Batail, *Adv. Mater.*, **1992**, 4, 579.
258. (a) M. R. Bryce, *Chem. Soc. Rev.*, **1991**, 20, 355; (b) M. R. Bryce, M. C. Petty, *Nature*, **1995**, 375, 771.
259. (a) J. Garín, J. Orduna, M. Saviron, M. R. Bryce, A. J. Moore, V. Morisson, *Tetrahedron*, **1996**, 52, 11063; (b) E. V. K. Suresh-Kumar, J. D. Singh, H. B. Singh, K. Das, B. Verghese, *Tetrahedron*, **1997**, 53, 11627; (c) S.-G. Liu, M. Cariou, A. Gorgues, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 39, 8663; (d) P. Hudhomme, S. G. Liu, D. Kreher, M. Cariou, A. Gorgues, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 2927.
260. M. A. Fox, H.-L. Pan, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 6519.
261. A. Chesney, M. R. Bryce, A. Green, A. K. Lay, S. Yoshida, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, *Tetrahedron*, **1998**, 54, 13257.
262. (a) H. Akamatsu, H. Inokuchi, Y. Matsunage, *Nature*, **1954**, 173, 168; (b) J. Ferraris, D. J. Cowan, V. V. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 671.
263. (a) R. C. Wheland, J. L. Gilbon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 3926; (b) J. B. Torrance, *Acc. Chem. Res.*, **1972**, 12, 79.
264. G. Saito, J. P. Ferraris, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1980**, 53, 2141.
265. (a) P. J. Skabara, K. Müllen, M. R. Bryce, J. A. K. Howard, A. S. Batsanov, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 1719; (b) J. O. Jeppesen, K. Takimiya, N. Thorup, J. Becher, *Synthesis*, **1999**, 803.

- 266 Ch. A. Christensen, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, J. O. Jeppesen, J. Becher, *Chem. Commun.*, **1999**, 2433.
267. (a) M. R. Bryce, T. Finn, A. J. Moore, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 3271; (b) M. R. Bryce, T. Finn, A. J. Moore, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 51.
268. J Sandström, *Dynamic NMR spectroscopy*, p. 96, Academic Press: London, **1982**.
269. H. Ihlmels, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 1595.
270. G. McSkimming, J. H. R. Tucker, H. Bouas-Laurent, J.-P. Desvergne, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39, 2167.
271. B. Serpaud, Y. Lepage, *Bull. Chim. Fr.*, **1977**, 5, 539.
272. (a) Y. Kitahara, H. Furamizu, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **1964**, 37, 1897; (b) W. M. Jones, M. E. Stowe, E. E. Lester, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 1849.
273. N. Obata, T. Takizawa, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 39, 3403.
274. Este producto se obtiene por una modificación del procedimiento descrito por: I. Uge, U. Felzer, U. Eholzer, H. Knupfner, K. Offerman, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1965**, 77, 492, que consiste en la deshidratación de formamidas *N*-monosustituidas con carbonato de bis(triclorometil)trifosgeno en presencia de trietilamina.
275. W. E. Doering, C. H. De Puy, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 5955.
276. R. J. Spangler, J. H. Kim, M. P. Cava, *J. Org. Chem.*, **1977**, 42, 1697.
277. (a) M. Regitz, *Synthesis*, **1972**, 351; (b) D. G. Farnum, *J. Org. Chem.*, **1963**, 28, 870; (c) I. Moritoni, T. Hosokawa, N. Obata, *J. Org. Chem.*, **1969**, 34, 670.
278. W. C. Still, M. Kahn, *J. Org. Chem.*, **1978**, 48, 2923.
279. D. D. Perrin, I. F. Amarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press: Oxford, **1980**.
280. M. Diekers, A. Hirsch, S. Pyo, J. Rivera, L. Echegoyen, *Eur. J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 1111.
281. (a) P. J. J. Stewart, *J. Comput. Chem.*, **1989**, 10, 209; (b) P. J. J. Stewart, *J. Comput. Chem.*, **1989**, 10, 221.
282. Para revisiones recientes de ONL, véase: (a) T. Verbiest, S. Houbrechts, M. Kauranen, K. Clays, A. Persoons, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 2175; (b) S. R. Marder, B. Kippelen, A. K. Jen, N. Peyghambarian, *Nature*, **1997**, 388, 845.

283. (a) B. Clymer, Jr. Collins, *S. A. Opt. Eng.*, **1985**, 24, 74; (b) B. H. Cumpston, S. P. Ananthavel, S. Barlow, D. L. Dyer, J. E. Ehrlich, L. L. Erskine, A. A. Heikal, S. M. Kuebler, I.-Y. Sandy Lee, D. McCord-Maughon, J. Qin, H. Röckel, M. Rumi, X.-L. Wu, S. R. Marder, J. W. Perry, *Nature*, **1999**, 398, 51.
284. P. J. Hagon, T. Xia, A. A. Said, T. H. Wei, E. W. Von Stryland, *J. Nonlin. Opt. Phys.*, **1997**, 2, 483.
285. (a) J. L. Oudar, R. Hierle, *J. Appl. Phys.*, **1977**, 48, 2699; (b) J. Zyss, D. S. Chemla, J. F. Nicoud, *J. Chem. Phys.*, **1981**, 74, 4800; (c) I. Weissbuch, M. Lahav, L. Leiserowitz, G. R. Meredith, H. Vanderzeele, *Chem. Mater.*, **1989**, 1, 114; (d) J. Perry, S. R. Marder, K. J. Perry, E. T. Sleva, C. Yakymyshyn, K. R. Steward, E. P. Boden, *Proc. SPIE*, **1991**, 302, 1560; (e) S. R. Marder, J. E. Sohn, G. D. Stucky, *Materials for Nonlinear Optics: Chemical Perspective*, ACS Symp. Series 455, American Chemical Society Washington, **1991**; (f) R. A. Hann, D. Bloor, *Organic Materials for Nonlinear Optics*, Society of Chemistry, London, **1989-1992**; (g) J. Messier, F. Kazjar, P. Prasad, D. Ulrich, *Nonlinear Optical Effects in Organic Polymers*, Kluwer: Dordrecht, **1991**; (h) K. R. Stewart, *Photonics Spectra*, **1994**, 28, 104.
286. (a) P. Hodge, Z. Ali-Adib, D. West, T. A. King, *Macromolecules*, **1993**, 26, 1789; (b) G. J. Ashwell, P. D. Jackson, W. A. Crossland, *Nature*, **1994**, 368, 438; (c) G. J. Ashwell, G. Jefferies, E. J. C. Dawnay, A. P. Kuczynski, D. E. Lynch, G. Yu, D. G. Bucknall, *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5, 975.
287. P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley, New York, **1991**.
288. (a) S. R. Marder, J. W. Perry, *Science*, **1994**, 263, 1706; (b) R. F. Service, *Science*, **1995**, 267, 1921.
289. D. M. Burland, R. D. Miller, C. A. Walsh, *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 31.
290. U. Keshari, S. P. Korna, N. P. Prasad, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 3525.
291. H. Haug, *Optical Nonlinearities and Instabilities in Semiconductors*, Ed. Academic Press, London, **1988**.
292. P. N. Prasad, D. R. Ulrich, *Nonlinear Optical and Electroactive Polymers*, Ed. Plenum Press, New York, **1988**.
293. F. Würthner, S. Yao, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39, 1978.
294. C. Adraud, T. Broti, C. García, F. Pellé, P. Goldner, B. Bigot, A. Collect, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 2094.
295. J. Oudar, J. Chemla, *J. Chem. Phys.*, **1977**, 66, 2664.

296. D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1984**, 23, 690.
297. (a) S. R. Marder, D. Beratan, *Science*, **1991**, 252, 103; (b) C. Gorman, S. R. Marder, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1993**, 90, 11297; (c) F. Meyers, S. R. Marder, B. Pierce, J. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 10703.
298. R. Cammi, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 8834.
299. S. R. Marder, L. Cheng, B. Tiemann, A. Friedli, M. Blandchard-Desce, J. Perry, J. Skindhoj, *Science*, **1994**, 263, 511.
300. H. E. Katz, K. D. Singer, J. E. Sohn, C. W. Dirk, L. A. King, H. M. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 6561.
301. S. K. Dayed, S. Ehrenson, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 9113.
302. (a) M. George, S. Das, *Chem. Lett.*, **1999**, 1081; (b) C.-B. Yoon, H.-K. Shim, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 913; (c) D. Bahulayan, K. Sreekumar, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 1425.
303. S. Yokoyama, T. Nakahama, A. Otomo, S. Mashiko, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 3174.
304. G. W. Wheland, *Resonance in Organic Chemistry*, Willey, New York, **1955**.
305. (a) A. K. Jen, V. P. Rao, K. Y. Wong, K. J. Drost, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 90; (b) V. P. Rao, A. K. Jen, K. Y. Wong, K. J. Drost, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34, 1747; (c) V. P. Rao, A. K. Jen, K. Y. Wong, K. J. Drost, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1118; (d) V. P. Rao, Y. M. Cai, A. K. Jen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1689; (e) A. K. Jen, V. P. Rao, K. J. Drost, K. Y. Wong, M. P. Cava, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 2057; (f) C. F. Shu, W. J. Tsai, J. Y. Chen, A. K. Jen, Y. Zhang, T. A. Chen, *Chem. Commun.*, **1996**, 2279; (g) P. V. Bedworth, Y. M. Cai, A. K. Jen, S. R. Marder, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 2242; (h) C. Cai, I. Liakatas, M.-S. Wong, M. Bösch, C. Bosshard, P. Günter, S. Concilio, N. Tirelli, U. W. Suter, *Org. Lett.*, **1999**, 1847; (i) A. K. Jen, Y. M. Cai, P. W. Bedworth, S. R. Marder, *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 132; (j) V. P. Rao, K. Y. Wong, A. K. Jen, K. J. Drost, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 2210; (k) J.-M. Raimundo, P. Blanchard, I. Ledoux-Rak, R. Hierle, L. Michaux, J. Roncali, *Chem. Commun.*, **2000**, 1597; (l) O.-K. Kim, A. Fort, M. Barzoukas, M. Blanchard-Desce, J.-M. Lehn, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 2227.
306. (a) M. Blanchard-Desce, I. Ledoux, J. M. Lehn, J. Malthete, J. Zyss, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 736; (b) F. Meyers, J. L. Brédas, J. Zyss, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 2914.
307. C. R. Moylan, R. J. Twieg, V. Y. Lee, S. A. Swanson, K. M. Betterton, R. D. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 12599.

-
308. C. Maertens, C. Detrembleur, P. Dubois, R. Jerome, C. Boutton, A. Persoons, T. Kogej, J. L. Brédas, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 369.
309. B. R. Cho, K. N. Son, S. J. Lee, T. I. Kang, M. S. Han, S. J. Jeon, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 3167.
310. L. Groenendaal, M. J. Bruining, E. H. J. Hendrickx, A. Persoons, J. A. J. M. Vekemans, E. E. Havinga, E. W. Meijer, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 226.
311. Y.-K. Wang, C.-F. Shu, E. M. Breitung, R. J. McMahon, *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, 1449.
312. J. Barberá, K. Clays, R. Giménez, S. Houbrechts, A. Persoons, J. L. Serrano, *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 1725.
313. C. R. Moylan, S. Ermer, S. M. Lovejoy, I.-H. McComb, D. S. Leung, R. Wortmann, P. Krädmer, R. J. Twieg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 12950.
314. E. M. Breitung, C.-F. Shu, R. J. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 1154.
315. (a) S. Beckmann, K.-H. Etzbach, P. Krämer, K. Lukaszuk, R. Matschiner, A. J. Schmidt, P. Schuhmacher, R. Sens, G. Seybold, R. Wortmann, F. Würthner, *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 536; (b) S. Thayumanavan, J. Mendez, S. R. Marder, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 4289; (c) K. D. Belfield, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, K. J. Schafer, R. A. Negres, *Org. Lett.*, **1999**, *1*, 1575.
316. P. Boldt, T. Eisentraiger, C. Glamia, J. Göldenitz, P. Krämer, R. Matschiner, J. Rase, R. Schwesinger, J. Wichern, R. Wortmann, *Adv. Mater.*, **1996**, *8*, 672.
317. S. R. Marder, *Inorganic Materials*, Ed.: D. W. Bruce, D. O'Hare, Willey: Chichester, **1996** y referencias allí citadas.
318. M. L. H. Green, S. R. Marder, M. E. Thompson, J. A. Bandy, D. Bloor, P. V. Kolinsky, R. J. Jones, *Nature*, **1987**, *330*, 360.
319. Para una revisión muy reciente, véase: S. Barlow, S. R. Marder, *Chem. Commun.*, **2000**, 1555.
320. (a) W. Wenseleers, A. W. Gerbrandij, E. Goovaerts, M. H. Garcia, M. P. Robalo, P. J. Mendes, J. C. Rodrigues, A. R. Dias, *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 925; (b) G. G. A. Balavoine, J.-C. Daran, G. Iftime, P. G. Lacroix, E. Manoury, *Organometallics*, **1999**, *18*, 21; (c) I. S. Lee, Y. K. Chung, J. Mun, C. S. Yoon, *Organometallics*, **1999**, *18*, 5080; (d) H. K. Sharma, K. H. Pannell, I. Ledoux, J. Zyss, A. Ceccanti, P. Zanello, *Organometallics*, **2000**, *19*, 770; (e) D. Roberto, R. Ugo, S. Bruni, E. Cariati, F. Cariati, P. Fantucci, I. Invernizzi, *Organometallics*, **2000**, *19*, 1775.

321. S. Barlow, H. E. Bunting, C. Ringham, J. C. Green, G. U. Bublitz, S. G. Boxer, J. W. Perry, S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 3715.
322. I. Liakatas, M. S. Wong, V. Gramlich, C. Bosshard, P. Günter, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 777.
323. X. Wu, J. Wu, Y. Liu, A. K.-Y. Jen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 472.
324. (a) S. Kang, Y. M. Jeon, K. Kim, S. Houbrechts, E. Hendrickx, A. Persoons, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 635; (b) A. Ullman, C. S. Willand, W. Kohler, D. S. Robello, D. J. Williams, L. Handley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 7083; (c) S. Chou, D. Sun, H. Lin, P. Yang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**, 1045; (d) S. Chou, D. Sun, J. Huang, P. Yang, H. Lin, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 7279; (e) S.-S. P. Chou, G.-T. Hsu, H.-C. Lin, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 2157; (f) P. Chou, C. Shen, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 6407; (g) S. Sun, C. Zhang, L. Dalton, S. Garner, A. Chen, W. Steier, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 2539; (h) M. Alheim, M. Barzoukas, P. Bedworth, M. Blanchard-Desce, A. Fort, Z. Hu, S. R. Marder, J. Perry, C. Runser, M. Staehelin, B. Zysset, *Science*, **1996**, *271*, 335; (i) A. K.-Y. Jen, Y. L. Zheng, S. Liu, K. J. Drost, Y. Zhang, L. R. Dalton, *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 452.
325. I. D. L. Albert, T. J. Marks, M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 11174.
326. (a) J. Zyss, I. Ledoux, *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 77; (b) J. Zyss, *Nonlinear Opt.*, **1991**, *1*, 3; (c) J. Zyss, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 6583.
327. (a) T. Verbiest, K. Clays, C. Samyn, J. Wolff, D. Reinhoudt, A. Persoons, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 9320; (b) M. Lequan, C. Branger, J. Simon, T. Thami, E. Chauchard, A. Persoons, *Adv. Mater.*, **1994**, *6*, 851; (c) C. Dhenaut, I. Ledoux, I. D. W. Samuel, J. Zyss, M. Bourgault, H. L. Bozec, *Nature*, **1995**, *374*, 339; (d) C. Lambert, E. Schmälzlin, K. Meerholz, C. Bräuche, *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 512; (e) C. Lambert, G. Nöll, E. Schmälzlin, K. Meerholz, C. Bräuche, *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 2129; (f) W. Lin, Z. Wang, L. Ma, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 11249; (g) T. Renouard, H. Le Bozec, S. Brasselet, I. Ledoux, J. Zyss, *Chem. Commun.*, **1999**, 871; (h) V. R. Thalladi, R. Boese, S. Brasselet, I. Ledoux, J. Zyss, R. K. R. Jetti, G. R. Desiraju, *Chem. Commun.*, **1999**, 1639.
328. J. J. Wolff, F. Siegler, R. Matschiner, R. Wortmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 1436.
329. (a) X.-M. Duan, S. Okada, H. Oikawa, H. Matsuda, H. Nakanishi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1997**, *267*, 89; (b) P. G. Lacroix, K. Nakatani, *Adv. Mater.*, **1997**, *9*, 1105; (c) H. Nerenz, M. Meier, W. Grahn, A. Reisner, E. Schmälzlin, S. Stadler, K. Meerholz, C. Bräochle, P. G. Jones, *J. Chem. Soc., Perkin Trans*

- 2, **1998**, 437; (d) T.-R. Cheng, C.-H. Huang, L.-B. Gan, C.-P. Luo, A.-C. Yu, X.-S. Zhao, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 931; (e) N. Nemoto, J. Abe, F. Miyata, Y. Shirai, Y. Nagase, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 1193; (f) F. Steybe, F. Effenberger, U. Gubler, C. Bosshard, P. Günter, *Tetrahedron*, **1998**, 54, 8469; (g) U.-W. Grummt, F. Lehmann, S. Rentsch, J. Hein, M. Helbig, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 1419; (h) V. Alain, M. Blanchard-Desce, I. Ledoux, J. Zyss, *Chem. Commun.*, **2000**, 353.
330. E. Hendrickx, A. Vinckier, K. Clays, A. Persoons, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 19672.
331. (a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry-Concepts and Perspectives*. VCH. Weinheim, **1995**; (b) M. N. Ward, *Chem. Soc. Rev.*, **1995**, 24, 121.
332. B. J. Coe, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 2464.
333. B. J. Coe, S. Houbrechts, I. Asselberghs, A. Persoons, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 366.
334. J. A. Delaire, K. Nakatani, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1817.
335. M. S. Wong, C. Bosshard, F. Pan, P. Günter, *Adv. Mater.*, **1996**, 8, 677.
336. (a) P. J. A. Kenis, E. G. Kerver, B. H. M. Snellink-Rüel, G. J. Van Hummel, S. Harkema, M. C. Flipse, R. H. Woudenberg, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *Eur. J. Org. Chem.*, **1998**, 1089; (b) P. A. Kenis, O. F. J. Noordam, S. Houbrechts, G. J. Van Hummel, S. Harkema, F. C. J. M. Van Veggel, K. Clays, J. F. J. Ergbersen, A. Persoons, N. F. Van Hulst, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 7875.
337. (a) H.-J. Deussen, E. Hendrickx, C. Boutton, C. Krog, K. Clays, K. Beckgaard, A. Persoons, T. Bjornholm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 6841; (b) H.-J. Deussen, C. Boutton, N. Thorup, T. Geisler, E. Hendrickx, K. Beckgaard, A. Persoons, T. Bjornholm, *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 240.
338. A. García-Martínez, J. Osio, A. de Fresno, G. Rojo, F. Agulló-López, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 43.
339. (a) G. J. Ashwell, D. G. Jefferies, D. G. Hamilton, D. E. Lynn, M. P. S. Roberts, G. J. Bahara, G. R. Brown, *Nature*, **1995**, 375, 385; (b) F. Meyers, C. Chen, S. R. Marder, J. L. Brédas, *Chem. Eur. J.*, **1997**, 3, 530.
340. (a) G. de la Torre, P. Vázquez, F. Agulló-López, T. Torres, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 1671; (b) J. M. Fox, T. J. Katz, S. V. Elshocht, T. Verbiest, M. Kauranen, A. Persoons, T. Thongpanchang, T. Krauss, L. Brus, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 3453.
341. B. del Rey, U. Keller, T. Torres, G. Rojo, F. Agulló-López, S. Nonell, C. Martí, S. Brasselet, I. Ledoux, J. Zyss, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 12808.

342. M. Yeung, A. C. H. Ng, M. G. B. Drew, E. Vorpapel, E. M. Breitung, R. J. McMahon, D. K. P. Ng, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 7143.
343. Revisiones: (a) M. Narita, C. V. Pittman, *Synthesis*, **1976**, 489; (b) A. Krief, *Tetrahedron*, **1986**, *42*, 1237; (c) G. Schukat, A. M. Ritcher, E. Fanghänel, *Sulfur Rep.*, **1987**, *7*, 155; (d) G. Schukat, E. Fanghänel, *Sulfur Rep.*, **1993**, *13*, 254; (e) T. K. Hansen, J. Becher, *Adv. Mater.*, **1993**, *5*, 288.
344. J. Garín, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **1995**, *62*, 249.
345. R. Gompper, H. U. Wagner, E. Kutter, *Chem. Ber.*, **1968**, *101*, 4123.
346. K. Takahashi, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **1986**, *44*, 806.
347. (a) S. J. Lalama, K. D. Singer, A. F. Garito, K. N. Desai, *Appl. Phys. Lett.*, **1981**, *39*, 940; (b) S. R. Marder, D. N. Beratan, L. T. Cheng, *Science*, **1991**, *252*, 103; (c) H. Higuchi, T. Nakayama, K. Shimizu, H. Koyama, J. Ojima, T. Wada, H. Sasabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1995**, *68*, 2363.
348. S. Inoue, S. Mikami, Y. Aso, Y. Otsubo, T. Wada, H. Sasabe, *Synth. Met.*, **1997**, *84*, 395.
349. S. Inoue, Y. Aso, T. Otsubo, *Chem. Commun.*, **1997**, 1105.
350. A. S. Batsanov, M. R. Bryce, M. A. Coffin, A. Green, R. E. Hester, J. A. K. Howard, I. K. Lednev, N. Martín, A. J. Moore, J. N. Moore, E. Ortí, L. Sánchez, M. Savirón, P. M. Viruela, R. Viruela, T. Ye, *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 2580.
351. M. Barzoukas, M. Blanchard-Desce, D. Josse, J. M. Lehn, J. Zyss, *Chem. Phys.*, **1989**, *133*, 323.
352. M. Guillemet, J. M. Raoul, F. Pellé, A. Robert, M. Baudy-Floc'h, *J. Mater. Chem.*, **1995**, *5*, 35.
353. C. S. Kang, C. Heldmann, H. J. Winkelhahn, M. Schulze, D. Neher, G. Wegner, R. Wortmann, C. Glania, P. Krämer, *Macromolecules*, **1994**, *27*, 6156.
354. K. Kondo, T. Fujitani, N. Ohmishi, *J. Mater. Chem.*, **1997**, *7*, 429.
355. A. J. Moore, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, A. Green, J. A. K. Howard, M. A. Mc Kervy, P. Mc Guigan, I. Ledoux, E. Ortí, R. Viruela, B. Tarbit, *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 1173.
356. T. T. Nguyen, M. Sallé, J. Delaunay, A. Riou, P. Richomme, J. M. Raimundo, A. Gorgues, I. Ledoux, C. Dhenaut, J. Zyss, J. Orduna, J. Garín, *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 1185.
357. A. I. de Lucas, N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, J. Garín, J. Orduna, R. Alcalá, B. Villacampa, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 6107.

358. (a) F. Wudl, D. Wobschall, E. J. Hufnagel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 670; (b) M. R. Bryce, *J. Mater. Chem.*, **1995**, *5*, 1481.
359. (a) B. Sahraoui, X. N. Phu, G. Rivoire, T. Nozdryn, J. Cousseau, *Synthetic Metals*, **1998**, *94*, 57; (b) K. B. Simonsen, T. Geisler, J. C. Petersen, J. Arentoft, P. Sommer-Larsen, D. Rodríguez-Greve, C. Jakabsen, J. Becher, M. Malagoli, J. L. Brédas, T. Bjornholm, *Eur. J. Org. Chem.*, **1998**, 2747; (c) B. Sahraoui, R. Chevalier, G. Rivoire, J. Zaremba, M. Sallé, *Optics. Commun.*, **1997**, *135*, 109.
360. (a) A. I. de Lucas, N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, R. Andreu, J. Garín, J. Orduna, R. Alcalá, B. Villacampa, *Tetrahedron*, **1998**, *54*, 4655; (b) M. González, J. L. Segura, N. Martín, J. Garín, J. Orduna, J. I. Rupérez, R. Alcalá, B. Villacampa, C. Sánchez, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 3577; (c) M. González, N. Martín, J. L. Segura, C. Seoane, J. Garín, J. Orduna, R. Alcalá, C. Sánchez, B. Villacampa, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 8599; (d) M. R. Bryce, A. Green, A. J. Moore, D. Perepichka, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, I. Ledoux, M. González, N. Martín, J. L. Segura, J. Garín, J. Orduna, R. Alcalá, B. Villacampa, *Eur. J. Org. Chem.*, enviado para su publicación.
361. M. González, N. Martín, J. L. Segura, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 3269.
362. R. Andreu, I. Malfant, P. G. Lacroix, P. Cassoux, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 737.
363. M. A. Herranz, N. Martín, L. Sánchez, J. Garín, J. Orduna, R. Alcalá, B. Villacampa, C. Sánchez, *Tetrahedron*, **1998**, *54*, 11651.
364. G. Iftime, P. G. Lacroix, K. Nakatani, A. C. Razus, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 6853.
365. S. González, Tesis Doctoral en curso, U.C.M.
366. A. K. Newell, J. H. P. Utley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 800.
367. I. Pérez, Tesis Doctoral en curso, U.C.M.
368. A. A. Granovsky, <http://www.classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
369. M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.*, **1993**, *14*, 1347.
370. R. S. Rowland, R. Taylor, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 7384.
371. R. Benasi, V. Folli, L. Schenetti, F. Taddei, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **1987**, *41*, 75.

- 372. J. Roncali, L. Rasmussen, C. Thobie-Gautier, P. Frère, H. Brisset, M. Sallé, J. Becher, O. Simonsen, T. K. Hansen, A. Benahmed-Gasmi, J. Orduna, J. Garín, M. Jubault, A. Gorgues, *Adv. Mater.*, **1994**, 6, 841.
- 373. A. I. de Lucas, N. Martín, P. de Miguel, C. Seoane, A. Albert, F. H. Cano, *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5, 1145.